

KÁTIA CYLENE LOMBARDI

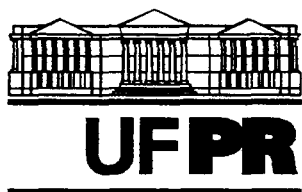
**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE
MINERAIS DE ARGILA COM VISTAS AO
ESTUDO DA INTERAÇÃO COM HERBICIDAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração "Ciências do Solo", Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA

2000




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE SOLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA: CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO) e
MONITORAMENTO, MODELAGEM E GESTÃO AMBIENTAL(DOUTORADO)
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-350-5648
E-mail: pgcisol@agrarias.ufpr.br

P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candida **KÁTIA CYLENE LOMBARDI**, com o título: **"Caracterização química e espectroscópica de minerais de argila com vistas ao estudo da interação com herbicidas"** para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haver analisado o referido trabalho e arguido a candidata, são de Parecer pela **"APROVAÇÃO"** da Dissertação com conceito **"A"**, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba 24 de outubro de 2000.


Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, Presidente.


Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, Iº Examinador.


Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner, IIº Examinador.

"A FÁBULA DAS TRÊS ÁRVORES..."

...havia no alto da montanha, três pequenas árvores que sonhavam o que seriam depois de grandes. A primeira, olhando as estrelas disse: "Eu quero ser o baú mais precioso do mundo, cheio de tesouros. Para tal até me disponho a ser cortada."

A segunda olhou para o riacho e suspirou: "Eu quero ser um grande navio para transportar reis e rainhas."

A terceira árvore olhou o vale e disse: "Quero ficar aqui no alto da montanha e crescer tanto que as pessoas, ao olharem para mim, levantem seus olhos e pensem em Deus."

Anos se passaram e certo dia vieram três lenhadores nada ecológicos e cortaram as três árvores, ansiosas em serem transformadas naquilo que sonhavam. Mas lenhadores não costumam ouvir e nem entender sonho...Que pena!

A primeira árvore acabou sendo transformada num coxo de animais, coberta de feno. A segunda virou um simples e pequeno barco de pesca, carregando gente e peixes todos os dias. A terceira, cortada em grossas vigas e colocadas de lado num depósito.

E todas as três perguntaram desiludidas e tristes: "Para que isto?"

Mas, numa certa noite de luz e estrelas, onde haviam mil melodias no ar, uma jovem mulher colocou o seu bebê recém-nascido naquele coxo de animais. E, de repente, a primeira árvore percebeu que continha o maior tesouro do mundo.

A segunda árvore, anos mais tarde, acabou transportando um homem que acabou dormindo no barco. Mas quando a tempestade quase afundou o pequeno barco, este homem se levantou e disse: "Paz" ...,e num relance, a segunda árvore entendeu que estava carregando o rei do céu e da terra.

Tempos mais tarde, numa sexta-feira, a terceira espantou-se quando suas vigas foram unidas em forma de cruz e um homem pregado nela. Sentiu-se horrível e cruel. Mas no domingo seguinte o mundo vibrou de alegria e a terceira árvore entendeu que nela havia sido pregado para a salvação da humanidade, e que as pessoas sempre se lembrariam de Deus e de Seu Filho Cristo ao olharem para ela.

As árvores haviam tido sonhos...Mas a sua realização fora mil vezes melhor e mais sábia do que haviam imaginado." (Angela Elwell Hunt)

Aos meus pais, a quem sou muito grata, pelo ensinamento mais precioso, o amor
Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo seu amor...

Ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de concentração “Ciência do Solo”, da Universidade Federal do Paraná.

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de mestrado concedida.

Aos amigos Marcelo Temps e Charles Wikler, pelo incentivo à realização do curso de mestrado.

A professora Beatriz M. S. Prevedello, pela indicação do professor Mangrich como orientador.

Aos docentes dos cursos de pós-graduação em Agronomia e Química.

A todos os colegas de turma, em especial a Jeane e Giovana pelo entusiasmo e disposição em ensinar “química”.

Aos amigos dos Laboratórios de Húmus e EPR.

Ao Etelvino Henrique pelas contribuições nas discussões sobre o trabalho.

A Cláudia Maia pelas revisões da dissertação.

A Claudiane, Temps, Sandro, Godha, Nolasco e Betânia por dividirem o “Lar, doce lar”.

A todos os amigos, em especial as amigas Betânia, Mariana, Jeane, Melissa, Analucia e ao amigo Lima, pelo estreito convívio, onde compartilhamos momentos difíceis e outros muito alegres.

A minha família pela confiança e apoio inestimáveis.

A Natália Beatriz, criança adorável e muito amada que, como um anjo, nos lembrou da simplicidade, beleza e fragilidade que envolvem uma vida, renovando-nos a responsabilidade de viver.

E especialmente ao Professor Mangrich pelo entusiasmo, orientação, confiança, amizade, tolerância e compreensão inesgotáveis.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
I.1 – INTRODUÇÃO	1
I.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
I.2.1 – Os herbicidas Atrazina, Ametrin e Simazina	3
I.2.2 - Minerais de Argila	5
I.2.3 - Caracterização Espectroscópica.....	7
I.2.3.1 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (NOVOTNY, 1997).....	7
I.2.3.1.1 - O Hamiltoniano de spin.....	9
I.2.3.1.2 - A interação eletrônica Zeeman	10
I.2.3.1.3 - A interação nuclear hiperfina	13
I.2.3.1.4 - Regras de seleção	14
I.2.3.1.5 - A separação de campo zero (interação fina)	15
I.2.3.2 – EPR de caulinitas	16
I.3 – OBJETIVOS	17
CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA CAULINITA PP-0559 PROVENIENTE DA REGIÃO DA AMAZÔNIA – ESTADO DO PARÁ– BRASIL.....	18
II.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	18
II.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
II.2.1 – Espectroscopia no FTIR.....	20
II.2.2 – Espectroscopia de EPR	22
II.3 – CONCLUSÕES	26
CAPITULO III – INTERAÇÃO DA CAULINITA PP-0559 COM HERBICIDAS	27
III.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	27
III.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
III.2.1 – Herbicidas na formulação técnica	28
III.2.2 – Herbicidas na formulação comercial	37

III.3 – CONCLUSÕES	48
CAPÍTULO IV – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MODELOS DE SOLOS E SUAS RESPOSTAS ÀS INTERAÇÕES COM OS HERBICIDAS ATRAZINA E AMETRIN EM FORMULAÇÕES TÉCNICAS	49
IV.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	49
IV.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
IV.2.1 – Análise de Difração de Raio-X.....	50
IV.2.2 – Espectroscopia no FTIR	51
IV.2.3 – Espectroscopia de EPR.....	57
IV.3 – CONCLUSÕES.....	62
CAPÍTULO V – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MODELOS DE SOLOS E SUAS RESPOSTAS À INTERAÇÃO COM O HERBICIDA ATRAZINA EM FORMULAÇÃO COMERCIAL.....	63
V.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	63
V.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
V.2.1 – Análise de Difração de Raio-X.....	63
V.2.2 – Espectroscopia no FTIR	64
V.2.3 – Espectroscopia de EPR.....	67
V.3 – CONCLUSÕES.....	75
CONCLUSÕES GERAIS	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXOS	82

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Fórmula estrutural dos herbicidas atrazina, ametrin e simazina	3
FIGURA 2 – Modelo da estrutura atômica da caulinita	5
FIGURA 3 – Difratoograma de Raio-X de pó da caulinita PP-0559	19
FIGURA 4 – Espectro no FTIR da caulinita PP-0559.....	21
FIGURA 5 – Espectros de EPR da caulinita PP-0559 orientada paralela () e perpendicularmente (\perp) ao campo magnético, em primeira derivada.....	23
FIGURA 6 – Espectros de EPR da caulinita PP-0559 orientada paralela () e perpendicularmente (\perp) ao campo magnético, em segunda derivada	25
FIGURA 7 – Esquema detalhado da estrutura da caulinita com a localização dos centros paramagnéticos A, A' e B	26
FIGURA 8 – Espectros de EPR de pó, em primeira derivada e 5000 G, da caulinita tratada com água e solução de atrazina (0,14 mmol)	29
FIGURA 9 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita em suspensão a 77 K com água e com os herbicidas.....	30
FIGURA 10 - Espectros de EPR, em segunda derivada e 200 G, das amostras de caulinita com água e com os herbicidas em suspensão a 77 K, na região de $g \sim 2$, com 50 varreduras	31
FIGURA 11A – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida atrazina, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético	32
FIGURA 11B – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida ametrin, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético	33
FIGURA 12A – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida atrazina, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético	34
FIGURA 12B – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida ametrin, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético	34

FIGURA 13 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e com os herbicidas, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.....	35
FIGURA 14 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e com os herbicidas, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.	36
FIGURA 15 – Espectros no FTIR das amostras de caulinita tratada com água e com os herbicidas.....	37
FIGURA 16 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e atrazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.	38
FIGURA 17 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e ametrin sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.	39
FIGURA 18 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e simazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.	40
FIGURA 19 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e atrazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.	41
FIGURA 20 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e ametrin sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.	42
FIGURA 21 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e simazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.	43
FIGURA 22 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e, com água e herbicida (atrazina, ametrin e simazina) sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.	44
FIGURA 23 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e, com água e	

herbicidas (atrazina, ametrin e simazina) sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.....	46
FIGURA 24 – Espectros no FTIR das amostras de caulinita tratada com água, e com água e os herbicidas sob irradiação UV	47
FIGURA 25 – Difrátogramas de Raio-X de pó dos modelos de solos preparados....	51
FIGURA 26 – Espectros no FTIR dos modelos de solos preparados	52
FIGURA 27 – Espectros no FTIR do modelo HAL e das amostras HAL com atrazina (HAL – AT) e com ametrin (HAL – AM).....	54
FIGURA 28 - Espectros no FTIR do modelo HALFE1 e das amostras HALFE1 com atrazina (HALFE1 – AT) e com ametrin (HALFE1 – AM)	55
FIGURA 29 - Espectros no FTIR do modelo HALFE1AH10 e das amostras HALFE1AH10 com atrazina (HALFE1AH10 – AT) e com ametrin (HALFE1AH10 – AM)	55
FIGURA 30 - Espectros no FTIR do modelo HALFE05AH10 e das amostras HALFE05AH10 com atrazina (HALFE05AH10 – AT) e com ametrin (HALFE05AH10 – AM).....	56
FIGURA 31 - Espectros no FTIR do AH e das amostras AH com atrazina (AH – AT) e com ametrin (AH – AM).....	56
FIGURA 32 – Espectros de EPR dos modelos preparados em campo magnético de 5000 G em primeira derivada.....	57
FIGURA 33 – Espectros de EPR das amostras HALFE1, HALFE1 - AT e HALFE1 - AM em 5000 G e em primeira derivada	59
FIGURA 34 - Espectros de EPR das amostras HALFE1AH10, HALFE1AH10 - AT e HALFE1AH10 - AM em 5000 G e em primeira derivada.....	60
FIGURA 35 - Espectros de EPR das amostras HALFE05AH10, HALFE05AH10 - AT e HALFE05AH10 - AM em 5000 G, em primeira derivada com inserção dos mesmos em segunda derivada, na faixa de 500 a 2000 G (a).....	61
FIGURA 36 - Espectros de EPR das amostras AH, AH – H ₂ O, AH - AT e AH - AM em 5000 G e em primeira derivada.....	61
FIGURA 37 – Difrátogramas de Raio-X de pó dos modelos de solos.....	64
FIGURA 38 – Espectros no FTIR dos modelos de solos	65
FIGURA 39 – Espectros no FTIR dos modelos de solos.	67

FIGURA 40 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada dos modelos de solos.	68
FIGURA 41 – Espectros de EPR na faixa de 500 a 2050 G em segunda derivada dos modelos de solos.	70
FIGURA 42 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada dos modelos de solos.	71
FIGURA 43 – Espectros de EPR na faixa de 500 a 2050 G em segunda derivada dos modelos de solos.	72
FIGURA 44 – Espectros de EPR em 50 G ($g \sim 2$) e primeira derivada dos modelos de solos.	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Parâmetros de EPR dos modelos de solos, do AH e das amostras tratadas com os atrazina e ametrin.....	58
TABELA 2 – Parâmetros de EPR para o íon Ferro dos modelos de solos, do AH e destes tratados com atrazina	74
TABELA 3 – Parâmetros de EPR para Radical Livre Orgânico dos modelos de solos, do AH e destes tratados com atrazina	74

RESUMO

O uso intensivo de herbicidas do grupo das triazinas, e seu efeito recalcitrante nos solos, vêm causando acúmulo no ambiente, tornando necessárias pesquisas intensivas em diversas áreas de estudo. Nos solos, é conhecida a interação da matéria orgânica com os herbicidas e, recentemente, trabalhos vêm sendo realizados demonstrando a participação de estruturas inorgânicas na degradação dos mesmos. Em solos tropicais, bem intemperizados, como os do Brasil, predominam na fração argila, minerais do tipo 1:1, como as caulinitas, e os óxidos de ferro e alumínio. A técnica de EPR tem sido empregada para caracterizar, nos minerais, traços de espécies estruturais ou de superfície, que contêm elétrons desemparelhados e que podem ser importantes na compreensão das propriedades específicas dos mesmos. Visando o estudo da interação de minerais de argila com os herbicidas, duas estratégias foram utilizadas neste trabalho. Caracterizou-se na primeira estratégia o mineral de argila caulinita PP-0559 de origem brasileira, e na segunda, modelos de solos preparados em laboratório, onde predominam na fração argila os óxidos metálicos. A alta cristalinidade da caulinita foi confirmada por FTIR, e a análise por EPR possibilitou a localização dos centros paramagnéticos I e II para os íons Fe^{3+} e dos centros de defeitos induzidos por radiação A, A' e B. Os estudos com os modelos de solos indicaram interação dos íons metálicos com o AH na composição estrutural dos mesmos. Os herbicidas triazínicos promoveram modificações nos espectros de EPR destes modelos de solos, incluindo a formação de espécies químicas radicalares, o que justificaria a degradação mais efetiva dos mesmos nos solos tropicais do que nos temperados.

ABSTRACT

The intensive use of herbicides of the triazine group, and their persistent effect in soils, have been causing their accumulation in the environment, making necessary intensive researches in different areas of study. In soils, the interaction of organic matter with the herbicides is well known and, recently, works have been proving the participation of the inorganic structures in their degradation. In weathered tropical soils, like the Brazilian soils, minerals of 1:1 type, like kaolinites, and iron and aluminum oxides in the clay fraction predominate. The EPR technique has been employed to characterize, in clays, the trace structural or surface species that contain unpaired electrons and which may be important in understanding specific properties of the minerals. Aiming at the study of the interaction of the clay minerals with herbicides, two strategies were utilized in this work. In the first strategy the clay mineral kaolinite PP-0559 of Brazilian source was characterized, and in the second strategy soils models prepared in laboratory, where the metallic oxides in the clay fraction predominate were characterized. The high crystallinity of the kaolinite was confirmed by FTIR, and the EPR analysis made possible the location of the I and II paramagnetic centers of the Fe^{3+} ion and A, A' and B radiation induced defects centers. The study with the soils models indicated interaction of the metal ions with the humic acid structure. The triazinic herbicides promoted changes in the spectra of these soils models, including the formation of the radical species that can justify their more effective degradation in tropical soils than in temperate soils.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 – INTRODUÇÃO

A preocupação mundial com a qualidade do solo, das águas e com o uso adequado dos recursos naturais, tem gerado pesquisas intensivas visando o controle da poluição ambiental e reciclagem de resíduos.

Em alguns países, o uso de herbicidas está associado à contaminação de solos e de águas subterrâneas e superficiais.

Mundialmente, a atrazina é um dos herbicidas mais amplamente utilizados, em níveis de 0,75 a 1,50 kg ha⁻¹ de substância ativa, em culturas de campo. Sua permanência no solo é indicada por seu tempo de meia-vida, variável na faixa de 1,5 meses até 5 anos. Este intensivo uso na agricultura e seu efeito recalcitrante nos solos têm causado acúmulo no ambiente, reportando concentrações residuais em águas de superfície e subterrâneas na faixa de 0,02 a 54 µg L⁻¹ (GELLER¹, 1990, citado por MARTIN-NETO, 1994).

No Brasil, os herbicidas do grupo das triazinas, são utilizados intensivamente principalmente em culturas de milho e cana-de-açúcar, onde a recomendação de uso varia de 2 a 4 kg ha⁻¹, conforme a textura do solo. Logo, o destino destes nos solos se torna assunto de grande interesse, considerando os efeitos que podem causar ao organismo humano e ao meio ambiente.

Como consequência da baixa solubilidade dos herbicidas em água, são necessárias técnicas analíticas muito sensíveis para estudar pequenas alterações induzidas por essas substâncias nos constituintes dos solos. A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR em inglês) se mostra particularmente adequada, uma vez que, sob condições favoráveis, o limite de detecção para centros paramagnéticos equivale à parte por milhão. E a técnica de EPR se destina à caracterização de espécies magneticamente diluídas.

Nos solos, é conhecida a interação das triazinas com a matéria orgânica, onde as substâncias húmicas atuam como catalisadores da hidrólise química do herbicida e também como substrato na sorção do mesmo. A atuação de

¹ GELLER, A. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1990, 9, 289.

microorganismos na degradação de herbicidas no solo também tem sido demonstrada. Trabalhos recentes mostraram que a degradação de herbicidas é provocada não só pela interação com ácidos húmicos, mas também, com a participação de estruturas inorgânicas do solo.

Na fração argila dos solos brasileiros, predominam minerais em estágio de intemperismo avançado. São os óxidos, hidróxidos ou oxihidróxidos de alumínio (gibbsite), ferro (goetita), manganês e titânio, minerais estáveis formados a partir da recombinação de minerais primários, durante o intemperismo. Predominam, também, minerais do tipo 1:1, como caulinita, que são filosilicatos.

O grupo de trabalho do Laboratório de Húmus Fértil – DQ/UFPR estudou, através de espectroscopia de EPR, a interação do herbicida atrazina (AT) com a fração argila. A exemplo do processo, previamente observado, da interação de ácidos húmicos com AT, no qual o herbicida age como agente redutor, sendo oxidado a um cátion radical (SENESI, 1990), a atrazina modifica o espectro de EPR das amostras estudadas pela redução do íon Fe^{3+} e parece complexar o íon Fe^{2+} formado. Moléculas orgânicas com o anel central 1,3,5 - triazina, são bons ligantes para o íon Fe^{2+} (PAGENKODF e MARGERUM, 1968, MARTEL e SMITH, 1994).

Uma das dificuldades encontradas na caracterização da interação dos herbicidas triazínicos com os componentes inorgânicos dos solos, deve-se a sua diversidade, sendo difícil compreender a participação de cada componente mineral isoladamente.

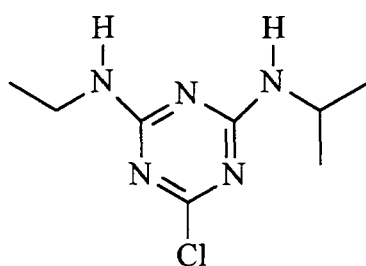
Tendo em vista o estudo da interação de minerais de argila com herbicidas, optou-se por trabalhar com duas estratégias. Na primeira, pretendeu-se caracterizar o mineral de argila caulinita de alta pureza, proveniente de jazida localizada no Estado do Pará, Brasil, que seria utilizada como modelo da ação dos minerais 1:1 sobre as s-triazinas. Na segunda, pretendeu-se caracterizar solos sintetizados, partindo de espécies modelos simples como $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou gibbsite, à espécies mais complexas, modelos dos óxidos metálicos que atuam sobre os mesmos herbicidas nos solos.

1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

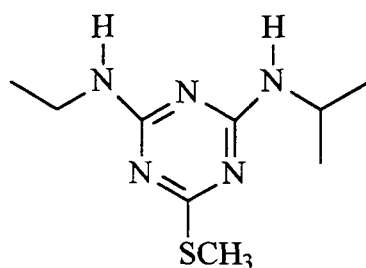
1.2.1 – Os herbicidas Atrazina, Ametrin e Simazina

Os herbicidas atrazina (2,cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-1,3,5-triazina) (AT), ametrin (2,etilamina-4-isopropilamina-6-metiltio-1,3,5-triazina) (AM), e simazina (2,cloro-4,6-bis-etilamina-1,3,5-triazina) (SI), pertencem ao grupo das s-triazinas (Figura 1).

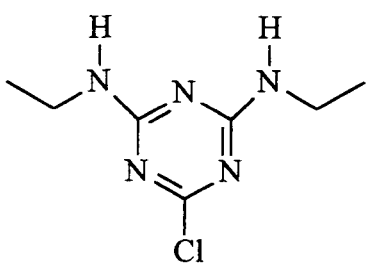
FIGURA 1 – Fórmula estrutural dos herbicidas atrazina, ametrin e simazina



ATRAZINA



AMETRIN



SIMAZINA

São herbicidas de ação sistêmica seletiva, absorvidos principalmente pelas raízes das plantas, com translocação acrópeta no xilema e acúmulo no meristema apical e folhas. São inibidores da fotossíntese e interferem em alguns processos enzimáticos (MANUAL TÉCNICO MILENIA).

Estes herbicidas são usados no controle pré e pós-emergente de plantas daninhas, tanto de gramíneas como as de folhas largas, que ocorrem em várias culturas, principalmente a do milho.

A solubilidade destes herbicidas em água é muito baixa, 28, 185 e 3,5 mg L⁻¹ para atrazina, ametrin e simazina, respectivamente.

Estudos sobre a interação de herbicidas com parte orgânica de solos, por exemplo: substâncias húmicas, vêm sendo relatados por vários autores há várias décadas (SULLIVAN e FELBECK, 1967; KODAMA e SCHNITZER, 1977). No entanto, trabalhos a respeito da interação de herbicidas com a parte inorgânica do solo são reportados mais recentemente (GAMBLE e ISMAILY, 1991; LAIRD et al., 1994; CELIS et al., 1997).

SETA e KARATHANASIS (1997), estudaram a transportabilidade da atrazina em suspensão com diferentes colóides de solo dispersos em água, e observaram que a presença de maiores níveis de caulinita, Fe e Al nos solos estudados inibiram a adsorção e o transporte da atrazina.

A adsorção de alguns herbicidas em substâncias sólidas, como minerais de argila ou carbono ativado, tem sido estudada como base para o controle dos resíduos em águas (GONZALES-PRADAS² et al., 1997, citado por YING e WILLIAMS, 2000).

Recentemente, foram publicados estudos da degradação (dealquilação) de atrazina na superfície de óxidos sintéticos de manganês, σ -MnO₂, composto semelhante a um componente mineral de solo, a birnessita (WANG et al., 1999; CHENEY, 1998).

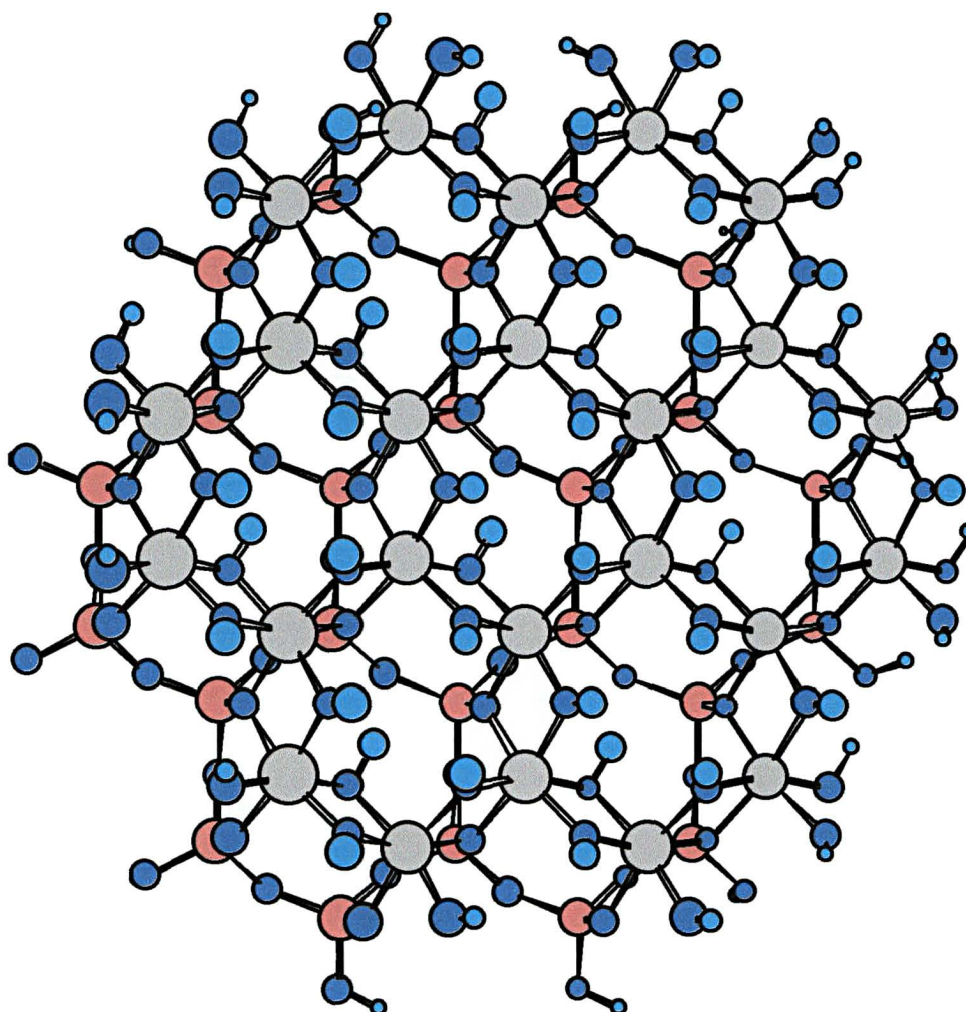
² GONZALES-PRADAS, E., VILLAFRANCA-SANCHEZ, M., GALLEGUE-CAMPO, A., URENA-AMATE, D., FERNANDEZ-PERES, M., 1997. Removal of atrazina from aqueous solution by natural and activated bentonite. J. Environ. Qual. 26, 1288-1291.

I.2.2 - Minerais de Argila

Os minerais que compõem a fração argila dos solos bem intemperizados, como os brasileiros, são as caulinitas e os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio e de ferro.

A figura 2 apresenta um modelo da estrutura da caulinita.

FIGURA 2 – Modelo da estrutura atômica da caulinita³



Nota: Bolas cinzas = Al, rosas = Si, azuis escuras = O e azuis claras = H

³Fonte: http://www.soils.wisc.edu/virtual_museum/display1.html

As caulinitas $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ são aluminossilicatos dioctaedrais do tipo 1:1, constituídos de uma camada composta por octaedros de Al e outra por tetraedros de Si. Estas camadas de octaedros de Al^{3+} e de tetraedros de Si^{4+} são ligadas entre si por pontes de hidrogênio. A célula unitária cristalina é triclínica e o espaçamento basal é de 7,16 Å. O tipo de ligação confere ao mineral maior energia de coesão, tornando difíceis os processos de intercalação e organofuncionalização (GUIMARÃES et. al., 1998).

As substituições isomórficas nos sítios tetraédricos ou octaédricos são raras, resultando em pouca ou nenhuma carga permanente. Assim, a CTC e a área superficial são muito baixas (SCHULZE, 1989). O íon ferro participa da estrutura da caulinita como principal impureza, onde o estado de valência e a posição atômica dependem das condições de formação do mineral (MULLER e CALAS, 1993). O Fe^{3+} pode substituir isomorficamente o Al^{3+} em duas posições octaedrais detectáveis por EPR (GAITE, 1997). O ferro pode estar, também, adsorvido na superfície da caulinita na forma de hidróxido.

O efeito catalítico da caulinita na hidrólise de pesticidas organofosforados tem sido demonstrado (SALTZMAN et al. 1976 e MINGELGRIN et al. 1977 citados por SANCHEZ-CAMAZANO e SANCHEZ-MARTIN, 1991). MOLINARI et al. (1992) estudaram por métodos físico-químicos, a adsorção e dessorção do herbicida ácido quinclorac (3,7-dicloroquinolina-8-carboxílico) com partes sólidas do solo e concluíram, com respeito a caulinita que, ou ocorreu uma adsorção irreversível do herbicida sobre a caulinita, ou este foi degradado por reações químicas catalisadas pela superfície da caulinita. Defeitos estáveis na estrutura da caulinita, detectáveis por espectroscopia de RPE, tem sido associados com a habilidade da superfície da caulinita em polimerizar aminas e amino ácidos (GOODMAN e HALL, 1994).

O hidróxido de alumínio mais comum encontrado nos solos altamente intemperizados de regiões tropicais, muitas vezes sendo o maior componente da fração argila, é a gibsitita, que apresenta uma capacidade de troca catiônica muito baixa, contribuindo assim para a baixa fertilidade natural dos solos. Enquanto que, entre os óxidos e hidróxidos de ferro encontram-se a goetita (FeOOH) e a hematita (Fe_2O_3), minerais estáveis em ambientes oxidantes (SCHULZE, 1989). A ferrihidrita também é um óxido de ferro, pobremente cristalino, com a fórmula $\text{HFe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

que pode precipitar a partir da solução do solo e pode ser transformada em minerais mais estáveis, como a hematita e goetita (SPOSITO, 1989).

I.2.3 - Caracterização Espectroscópica

As propriedades físico-químicas e o comportamento catalítico dos minerais de argila são fundamentalmente influenciados por sua composição e detalhes estruturais.

A espectroscopia de absorção no infravermelho caracteriza-se por ser um método físico rápido, econômico e não destrutivo universalmente aplicado em análises estruturais, bastante aplicada na mineralogia de argilas e nas ciências do solo (RUSSELL e FRASER, 1994).

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) concerne à detecção de elétrons desemparelhados e à caracterização de seu ambiente químico. Esta técnica não pode ser utilizada na identificação direta de minerais de argila, mas propicia a habilidade de caracterizar, nos minerais, a menor quantidade existente de componentes estruturais ou de superfície, que contêm elétrons desemparelhados e que podem ser importantes na compreensão das propriedades específicas dos minerais (GOODMAN e HALL, 1994).

I.2.3.1 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (NOVOTNY, 1997)

A RPE ou EPR (Electron Paramagnetic Resonance) é um ramo da espectroscopia na qual a radiação, na frequência de microondas, é absorvida por moléculas, íons ou átomos possuindo elétrons com spins desemparelhados - centros paramagnéticos⁴ submetidos a campos magnéticos. A técnica de EPR baseia-se na existência de um momento magnético líquido de spin associado ao elétron⁵. Substâncias diamagnéticas, ou seja aquelas que não possuem elétrons

⁴ DRAGO, R. S. Physical methods for chemists. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

⁵ PARISH, R. V. NMR, NQR, EPR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry. London: Ellis Horwood, 1990.

desemparelhados, não podem ser detectadas por EPR, e portanto não interferem nos experimentos envolvendo substâncias paramagnéticas.

Com a EPR pode-se analisar, não destrutivamente, amostras sólidas, líquidas, gasosas e em solução. Por não haver a necessidade de grandes quantidades de amostras os experimentos realizados em Banda-X utilizam tubos de quartzo de poucos milímetros de diâmetro que são preenchidos com poucos milímetros de altura de amostra. É uma técnica extremamente sensível e sob condições favoráveis o limite de detecção para centros paramagnéticos encontra-se no intervalo de 10^{11} a 10^{12} spins g^{-1} , o que equivale à parte por bilhão. A resolução porém é perdida quando os centros paramagnéticos estão próximos o suficiente para que ocorra significativa interação dipolar entre eles. Logo esta técnica aplica-se, primariamente, à caracterização de espécies magneticamente diluídas⁶. A diluição de amostras sólidas não é obtida pela simples mistura com um pó “silencioso” (diamagnético) em EPR. Há a necessidade da diluição dos centros paramagnéticos ao nível molecular. No caso de soluções, solventes com alta constante dielétrica (p. ex. água) não são recomendados, pois ocorrem perdas de potência de microondas aplicada pela interação do solvente com o componente elétrico desta, assim como aquecimento e outros problemas⁷.

A maioria dos experimentos em EPR são efetuados à frequência de cerca de 9 GHz, que é conhecida como banda-X de frequência, e de 35 GHz (banda-Q). Há, no entanto, experimentos executados em outras frequências de microondas tais como de 1 a 2 GHz (banda-L), 3 a 4 GHz (banda-S), 24 GHz (banda-K), 50 GHz (banda-V) e 95 GHz (banda-W).

As espécies paramagnéticas mais comumente observadas incluem radicais livres orgânicos, complexos metálicos paramagnéticos, e estados tripleto excitados de moléculas diamagnéticas⁸.

⁶ GOODMAN, B. A. e HALL, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: WILSON, M. J. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. London: Chapman & Hall, 1994.

⁷ PARISH, R. V. NMR, NQR, EPR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry. London: Ellis Horwood, 1990.

⁸ BUNCE, N. J. Introduction to the interpretation of electron spin resonance spectra of organic radicals. J. Chem. Educ, 1987.

Geralmente os espectros de EPR são adquiridos na forma de primeira derivada do espectro de absorção. A resolução pode ser melhorada pela aquisição do espectro em segunda derivada, entretanto a relação sinal-ruído em espectroscopia diminui geometricamente com sucessivas derivações.

1.2.3.1.1 - O Hamiltoniano de spin

A simples aquisição de um espectro de EPR não fornece muitas informações estruturais e químicas da amostra em estudo. Para obter tais informações, uma vez que o espectro foi adquirido, é necessário representá-lo matematicamente e encontrar valores para parâmetros que possam ser relacionados aos detalhes químicos e estruturais da amostra, tais como natureza dos radicais livres, espécies metálicas e estado de oxidação, simetria do sítio paramagnético e ligações químicas envolvidas, assim como outras informações⁹.

O operador quântico “Hamiltoniano de spin” é uma representação matemática conveniente do espectro de EPR. Se for possível ajustar um Hamiltoniano de spin para um espectro experimental, pode-se utilizar os parâmetros obtidos para se fazer inferências a respeito das propriedades químicas e estruturais da amostra em estudo⁹. O Hamiltoniano é uma descrição fenomenológica pela qual o espectro de EPR pode ser descrito em termos de um pequeno número de parâmetros. Uma vez que estes parâmetros são determinados experimentalmente, cálculos relacionando estes parâmetros, a configuração eletrônica e o estado de energia do centro paramagnético são geralmente possíveis¹⁰.

Para os objetivos deste trabalho há a necessidade de se discutir apenas alguns termos do Hamiltoniano de spin:

$$\hat{H} = (g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z) + (A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z) \quad (1)$$

onde o primeiro termo corresponde à interação eletrônica Zeeman e o segundo termo à interação hiperfina. Este Hamiltoniano de spin inclui termos contendo os

⁹ SENESI, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. *Advances in soil science*, V.14. New York: Springer, 1990.

¹⁰ DRAGO, R. S. *Physical methods for chemists*. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

operadores de spin eletrônico (\hat{S}_x , \hat{S}_y e \hat{S}_z) e os operadores de spin nuclear (\hat{I}_x , \hat{I}_y e \hat{I}_z)¹¹.

A partir do espectro experimental estima-se o fator-g e, eventualmente, a constante de interação hiperfina (A) que serão discutidos nas seções subseqüentes. De posse destes valores e com o auxílio deste Hamiltoniano pode-se inferir sobre o ambiente químico em que se encontra o elétron desemparelhado.

Um segundo Hamiltoniano de importância para este estudo será o Hamiltoniano de separação de campo zero¹²:

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S} \cdot \hat{S}) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2)$$

Este Hamiltoniano, por sua vez, inclui termos contendo apenas os operadores de spin eletrônico e a interação entre spins ($\hat{S} \cdot \hat{S}$). Deste Hamiltoniano pode-se estimar os parâmetros D e E que serão discutidos na seção 1.2.3.1.5.

1.2.3.1.2 - A interação eletrônica Zeeman

O fenômeno físico básico implícito à espectroscopia de EPR é o efeito Zeeman, que envolve a interação entre o spin de um elétron desemparelhado e um campo magnético externo¹¹. Ele está representado no primeiro termo do Hamiltoniano de spin dado. Elétrons não submetidos a campos cristalinos ou magnéticos externos estão alinhados aleatoriamente e os dois estados de spin ($m_s = \pm 1/2$) são equivalentes em energia, ou seja, estão degenerados. Porém na presença de um campo magnético externo eles assumem $2S + 1$ (multiplicidade) diferentes orientações, distinguidas pelo número quântico m_s , onde S é o spin total resultante. No caso aqui discutido tem-se que a multiplicidade é igual a 2, dados por $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$. A energia relativa destes dois níveis é proporcional ao campo magnético aplicado e é dada por:

$$E_{ms} = g \mu_B B m_s \quad (3)$$

¹¹ SENESI, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. Advances in soil science, V.14. New York: Springer, 1990.

¹² DRAGO, R. S. Physical methods for chemists. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

onde μ_B é o magneton de Bohr (9.2731×10^{-24} J/T) e B o campo magnético. A separação de energia entre os estados de spins é chamada de separação Zeeman e a constante de proporcionalidade, g, é conhecida como fator-g ou valor-g. Ele tem um valor de 2,0023 para um elétron livre hipotético, porém, em sistemas químicos o elétron desemparelhado ocupa um orbital que pode ser mais ou menos localizado em um átomo simples ou pode ser grandemente deslocalizado na molécula ou radical. O fator-g reflete a natureza deste orbital. Ele pode variar de acordo com a orientação do orbital contendo o elétron desemparelhado em relação ao campo magnético externo aplicado (anisotropia). Portanto, três valores característicos, g_x , g_y e g_z , podem ser obtidos, e estes valores fornecem informações a respeito dos eixos principais de simetria do orbital contendo o elétron desemparelhado. No caso de simetria axial, $g_x = g_y$ e ambos são designados por g_{\perp} , e g_z é designado g_{\parallel} ¹³.

Em solução as moléculas possuem movimento de rotação, e quando esta agitação térmica atinge taxas consideravelmente maiores do que a frequência de operação do espectrômetro qualquer anisotropia é promediada a zero durante o tempo requerido para excitar-se o sistema e em qualquer instante o conjunto de moléculas terá todas as possíveis orientações em relação ao campo magnético externo, e o espectro resultante será “aparentemente” isotrópico e terá apenas um fator-g.

Quando a solução é congelada, ou se a amostra é um pó, todas as possíveis orientações ocorrerão aleatoriamente, contudo as posições moleculares são mantidas. Cada molécula com uma orientação particular tem seu próprio fator-g e o espectro resultante é a soma do espectro individual de cada molécula. No caso de simetria axial, em base puramente estatística, haverá poucas moléculas com o eixo principal de simetria paralelo ao campo magnético externo, e muitas perpendiculares, de modo que a intensidade de absorção do sinal correspondente

¹³ GOODMAN, B. A. e HALL, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: WILSON, M. J. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. London: Chapman & Hall, 1994.

ao g_{\parallel} será mínima, e em primeira derivada passará por um máximo, enquanto a linha do g_{\perp} passará por zero e será de maior intensidade¹⁴.

Substituindo-se os números quânticos de spins na equação (3), tem-se os valores de energia para cada estado ($\pm 1/2 g \mu_B B$), sendo que o nível de menor energia em EPR corresponde ao valor de $m_s = -1/2$, no qual os elétrons estão alinhados paralelamente ao campo magnético externo. No caso de $m_s = +1/2$ os elétrons estão alinhados antiparalelamente ao campo magnético externo. A separação de energia entre os dois estados será de:

$$\Delta E = g \mu_B B \quad (4)$$

A separação de energia ΔE aumenta linearmente com o aumento de B . Transições de dipolo magnético podem ocorrer, entre os dois estados de spins, do de menor energia para o de maior energia, quando se faz incidir radiação eletromagnética cujos fótons possuem energia $h\nu$ igual a ΔE , como mostrado abaixo:

$$h\nu = \Delta E = g \mu_B B_0 \quad (5)$$

Esta equação representa a condição de ressonância num experimento de EPR.

Para a aquisição de um espectro de EPR a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante com dimensões ajustadas à frequência de microondas utilizada e torna-se impossível variar a frequência sem variar as dimensões da cavidade. Logo, por questões práticas, é mais conveniente submeter a amostra à radiação de microondas com frequência fixa e conhecida e variar B ¹⁴. Isto provoca a variação de ΔE até que a condição de ressonância, dada pela equação (5), seja atingida e ocorra a transição de spin com a absorção de energia que é detectada pelo equipamento.

A absorção de energia vai ocorrer somente quando a população de spins do nível de menor energia ($m_s = -1/2$) for superior à população de spins de maior energia ($m_s = +1/2$). Quando a população do nível de spins de maior energia for igual ou superior, o sistema estará num estado de saturação. A razão das populações de spins entre os níveis submetidos a um campo magnético externo em equilíbrio térmico e sem a aplicação de microondas, pode ser satisfatoriamente descrita pela distribuição de Boltzmann:

¹⁴ PARISH, R. V. NMR, NQR, EPR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry. London: Ellis Horwood, 1990.

$$n^+/n^- = \exp(-h\nu/kT) \cong 1 - g \mu_B B/kT \quad (6)$$

onde n^+ e n^- são as populações dos níveis de maior energia e menor energia respectivamente, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta da amostra em estudo¹⁵. Pode-se perceber que diminuindo a temperatura da amostra consegue-se popular o nível de menor energia aumentando a intensidade do sinal.

Se o elétron promovido ao nível de maior energia retornasse ao seu estado fundamental emitindo radiação não seria possível detectar a absorção líquida de energia pois cada fóton absorvido seria reemitido. Existem porém acoplamentos entre os spins e o meio atômico circundante que possibilitam a transferência de energia sem a emissão de um fóton durante a transição do spin de volta para o nível inferior. Este processo é denominado de relaxação spin-rede, e possui um tempo característico (T_1) dependente dos acoplamentos existentes¹⁶. A taxa de transição do nível de menor energia para o de maior energia não pode exceder a taxa de relaxação de volta para o estado fundamental pois neste caso haverá a saturação do sistema. Por outro lado quanto maior a taxa de relaxação, ou seja menor T_1 , mais larga será a linha de EPR¹⁷, perdendo-se resolução e até mesmo impossibilitando o registro do espectro. Ambas as situações, eventualmente, podem ser contornadas diminuindo-se a temperatura do sistema, pois no primeiro caso aumenta-se a população do nível de menor energia e no segundo aumenta-se T_1 .

1.2.3.1.3 - A interação nuclear hiperfina

Tanto prótons como nêutrons possuem números quânticos de spin ($\pm 1/2$) e, dependendo de como estas partículas estão no núcleo, pode-se ou não ter um número quântico de spin nuclear (I) diferente de zero¹⁸. Átomos com o número de

¹⁵ GOODMAN, B. A. e HALL, P. L. *Electron paramagnetic resonance spectroscopy*. In: WILSON, M. J. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London: Chapman & Hall, 1994.

¹⁶ COELHO NETO, J. A. *Processamento de sinais de ressonância paramagnética eletrônica. Projeto de um sistema de varredura rápida para R.P.E.* Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Ciências - física da matéria condensada). Instituto de física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.

¹⁷ DRAGO, R. S. *Physical methods for chemists*. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

¹⁸ DRAGO, R. S. *Physical methods for chemists*. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

prótons (Z) e de massa (A) pares possuem $I = 0$; exemplos: $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, no caso em que Z for ímpar e A for par o I será inteiro; exemplos: $^{14}_7\text{N}$ ($I = 1$), $^{10}_5\text{B}$ ($I = 3$) e no caso em que A for ímpar o número quântico I será semi-inteiro; exemplos $^{27}_{13}\text{Al}$ ($I = 5/2$), ^1_1H ($I = 1/2$)¹⁹. Spins nucleares desemparelhados produzem um momento magnético nuclear e as diferentes orientações deste, quando submetido a um campo magnético externo, são indicados pelo número quântico de momento de spin nuclear (m_I), o qual é dado pelos seguintes valores: $I, I-1, \dots, (-I+1), -I$. Quando $I = 1/2$, $m_I = \pm 1/2$ correspondentes ao alinhamento do momento magnético paralelo e antiparalelo ao campo magnético externo. Quando $I = 1$, os valores de m_I serão 1, 0 e -1, correspondentes respectivamente ao alinhamento paralelo, perpendicular e antiparalelo ao campo, ou seja, para o caso do núcleo o valor positivo é o de menor energia¹⁸. Quando o elétron desemparelhado pertence a um átomo com spin nuclear líquido diferente de 0, por exemplo $I = 1/2$, e esta amostra for submetida a um campo magnético externo, este elétron estará submetido também a um campo magnético inerente do átomo que pode ser somado (m_I positivo) ou subtraído (m_I negativo) ao campo externo, ou seja, o campo magnético efetivo experimentado pelo elétron desemparelhado será a soma do campo magnético aplicado e o campo magnético local gerado pelo spin nuclear. Este efeito está representado pelo segundo termo do Hamiltoniano de spin dado pela equação (1). Neste caso a linha de EPR será dividida em duas linhas, e a separação destas linhas corresponde ao valor da constante de interação hiperfina (A). O número de linhas da interação hiperfina é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear: $(2I + 1)$.

I.2.3.1.4 - Regras de seleção

As condições para que a matéria absorva radiação eletromagnética estão sumarizadas nas regras de seleção. As transições que são possíveis, de acordo com estas regras, são chamadas de permitidas, enquanto as transições que não obedecem estas regras são chamadas de proibidas. É importante ressaltar

¹⁹ GIL, V. M. S. e GERALDES, C. F. G. C. Ressonância Magnética Nuclear. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

entretanto, que o termo proibido refere-se a regras estabelecidas para um modelo simples, de modo que transições proibidas podem ocorrer por mecanismos não incluídos neste modelo simples. Porém, a intensidade de absorção ou emissão que ocorre com uma transição está relacionada à probabilidade deste evento (transição) ocorrer. Quanto mais provável for o evento mais intensa será a absorção, de modo que, transições proibidas são de baixa probabilidade e dão absorções de muito baixa intensidade²⁰.

As regras de seleção para EPR são: $\Delta m_l = 0$ e $\Delta m_s = \pm 1$. Ou seja, as transições nucleares e de mais de um spin eletrônico são pouco prováveis.

1.2.3.1.5 - A separação de campo zero (interação fina)

No caso em que íons ou moléculas apresentem mais de um elétron desemparelhado próximos ($S > 1/2$) haverá uma interação entre os momentos magnéticos destes elétrons. O campo magnético efetivo experimentado pelos elétrons desemparelhados será a soma do campo magnético aplicado e o campo magnético local gerado pelo(s) spin(s) eletrônico(s) do(s) outro(s) elétron(s) desemparelhado(s). Esta interação magnética dipolo-dipolo remove a degenerescência (provoca a separação de energia entre os estados de spin) mesmo na ausência de campo magnético externo. Esta quebra de degenerescência é chamada de separação de campo zero. Nestes casos os parâmetros do Hamiltoniano de campo zero podem ser representados por duas constantes independentes, que são os parâmetros de campo cristalino E (distorção rômbrica) e D (distorção axial). Assim, no caso de simetria axial $E = 0$, e para simetria cúbica não se observa a separação de campo zero, ou seja, $D = E = 0$ ²¹.

²⁰ DRAGO, R. S. Physical methods for chemists. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

²¹ DRAGO, R. S. Physical methods for chemists. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

1.2.3.2 – EPR de caulinitas

Na caracterização de caulinitas de amostras de solos, por espectroscopia de EPR, verifica-se que os sinais comuns são as linhas centradas em $g \sim 4,2$ e em $g \sim 8,9$ (centro I), atribuídas a íons Fe^{3+} em sítio onde a relação entre os parâmetros de campo cristalino E (distorção rômica) e D (distorção axial), definida por $\lambda=E/D$, é igual a $1/3$, ou seja, com máxima distorção rômica (MEADS e MALDEN, 1975). Outras duas linhas em $g \sim 5$ e $g \sim 3,5$ (centro II) podem ser atribuídas a Fe^{3+} em sítio com a relação $\lambda=1/4$, de maior simetria, com distorção rômica tendendo para axial (AASA, 1970). GOODMAN e HALL (1994) afirmam que especialmente o centro I é associado a defeitos na estrutura das caulinitas ou ruptura de pontes de H entre camadas, comum a caulinitas Fe-substituídas pobremente ordenadas, típicas de solos com predominância de óxidos.

MULLER et al. (1994) reportaram que as informações a partir de métodos espectroscópicos resultam em melhor compreensão de alguns dos processos geoquímicos que controlam a composição integral e de superfície das caulinitas.

Partículas radioativas resultantes de fissão nuclear nos solos podem arrancar elétrons de ligações Si-O e Al-O originando três tipos de centros de buracos de elétrons, denominados de defeitos induzidos por radiação (DIR).

Dois dos centros paramagnéticos, A e A', são devidos a buracos de elétrons em ligações Si-O. O centro A é perpendicular ao plano XY da camada da caulinita e o centro A' é “quase” paralelo a este. O terceiro centro é denominado de centro B e deve-se a buraco de elétron localizado em oxigênio ligado a dois alumínio em posições octaedrais adjacentes (CLOZEL et al., 1994).

Nos espectros de EPR, as linhas dos centros de defeitos e de Fe^{3+} podem ser usadas como indicadores do grau de desordem nas caulinitas (GAITE et al., 1997).

ALLARD et al. (1994) mostraram que o centro A, estável numa escala geológica, é de particular relevância na quantificação de transições, em tempos passados, de núcleos radioativos na geosfera. A estabilidade do centro A parece aumentar com o aumento da cristalinidade da caulinita, e pode ser utilizada na dosagem de radiação de qualquer ambiente da superfície terrestre (CLOZEL et al., 1994).

I.3 – OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi caracterizar, através de métodos químicos e espectroscópicos, minerais de argila, naturais e preparados em laboratório, visando o estudo da interação destes com herbicidas nos solos.

CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA CAULINITA PP-0559 PROVENIENTE DA REGIÃO DA AMAZÔNIA – ESTADO DO PARÁ– BRASIL

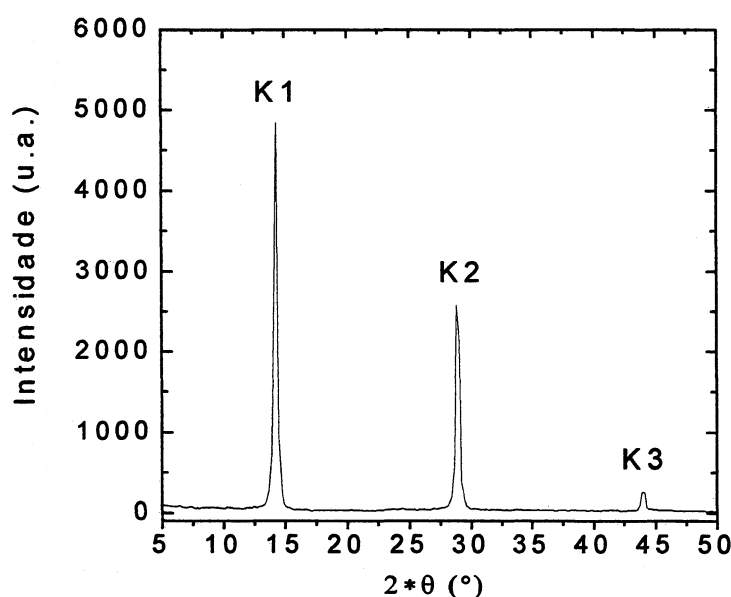
II.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se a caracterização estrutural e morfológica da caulinita PP-0559, da Amazônia brasileira. Está ele destacado dos demais por apresentar avanços quanto à utilização da espectroscopia de EPR na caracterização de caulinitas em geral. A metodologia aqui desenvolvida está sendo utilizada nos estudos de reações redox nos solos, envolvendo argilo-minerais e redutores orgânicos, como herbicidas do tipo s-triazinas (GIANNONI et al., 2000) e inorgânicos como a mistura ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), tradicionalmente utilizado na extração de óxidos de ferro adsorvidos sobre as argilas.

A caulinita, denominada PP-0559, foi fornecida pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES - PETROBRÁS, Rio de Janeiro) e é originária de jazida localizada no Estado do Pará, na região da Bacia Amazônica Brasileira. Apresenta-se como um pó fino de cor branca, levemente amarelada.

O difratograma de raio-x de pó (Figura 3) desta caulinita apresentou somente picos de difração relativos ao seu plano basal, caracterizando perfeito empilhamento das lamelas, com distância basal, $d(001)$, de 7,16 Å (GARDOLINSKI et al., 1999). A caulinita apresenta estrutura triclinica, onde os eixos a e b da célula unitária cristalina coincidem com o plano da lamela e o eixo c não é colinear ao mesmo plano (LOMBARDI et al., 2000)²².

²² Artigo submetido para publicação na revista Journal of the Brazilian Chemical Society, em anexo.

FIGURA 3 – Difratoograma de Raio-X de pó da caulinita PP-0559²³

Esta caulinita é formada por lâminas monocristalinas bem definidas e mais espessas que 2 μm . Resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raio-x (XPS) mostraram seu alto grau de pureza. O espectro de XPS, da região da banda de valência, apresenta picos largos devidos aos orbitais 3p e 3s do Al e do Si e orbitais 2p do oxigênio, revelando ser a mesma um isolante (LOMBARDI et al., 2000).

Caracterizou-se a caulinita por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando-se espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB100. Os espectros foram adquiridos em pastilhas de KBr (1:100) somando-se 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para caracterização por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), uma massa de 500 mg da amostra PP-0559 foi suspensa em 30 mL de água destilada e deionizada, em agitador mecânico de mesa. Após agitação por 48 h, o material foi centrifugado e o precipitado, ainda molhado, foi depositado em célula plana de EPR utilizada para análise de tecidos biológicos. Após a secagem ao ar, foram registrados espectros em espectrômetro Bruker ESP 300E, em banda-X ($\sim 9,7$ GHz), com o plano da célula orientado paralela, e

²³ FONTE: GARDOLINSKI et al., 1999; LOMBARDI et al., 2000.

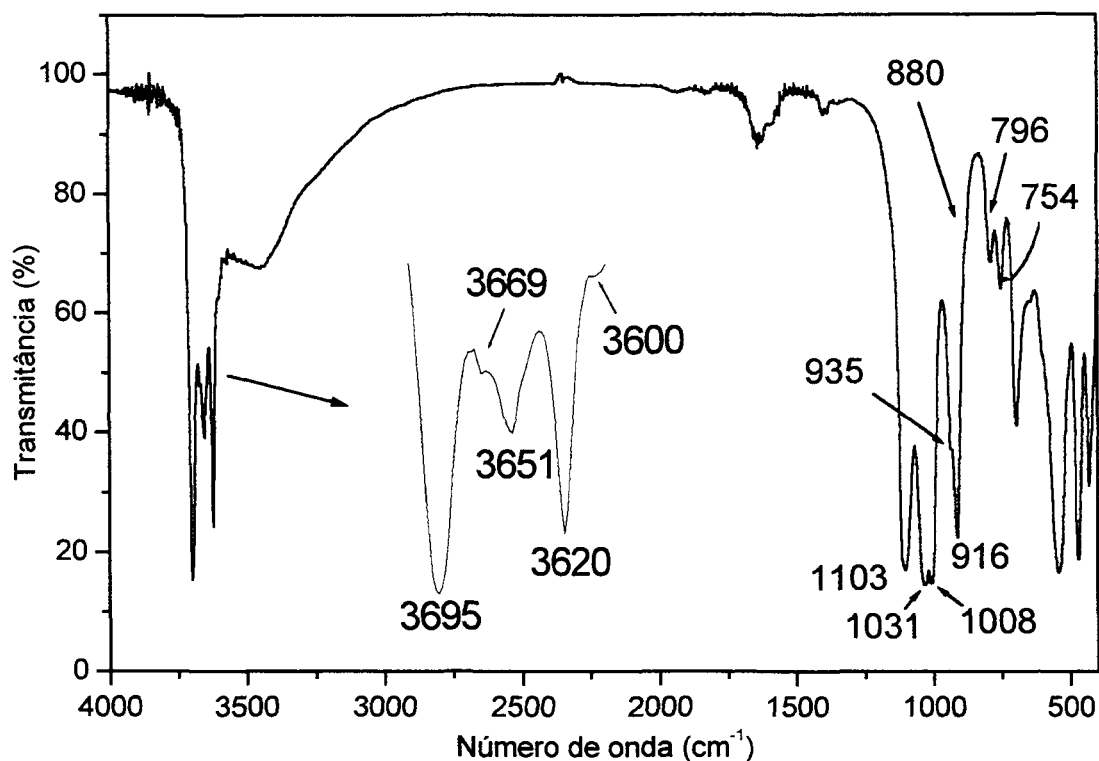
perpendicularmente, em relação ao campo magnético do espectrômetro. Para o registro dos espectros utilizou-se potência de 2 mW, frequência de modulação de 100 kHz e amplitude de modulação de 5 G. Para melhor comparação e avaliação dos resultados, os espectros assim obtidos foram normalizados; dividindo-se cada valor de intensidade do espectro pela soma total dos mesmos valores. Como o espectro de EPR em primeira derivada apresenta valores com sinal negativo, foram tomados somente os valores absolutos dos mesmos.

II.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.2.1 – Espectroscopia no FTIR

O espectro no FTIR da amostra caulinita PP-0559 (Figura 4) corresponde à amostra de alto grau de cristalinidade, devido às posições e intensidades relativas das bandas de estiramento OH. Atribui-se as bandas em aproximadamente 3620 cm^{-1} são atribuídas à vibrações de grupos OH internos e as bandas em torno de 3700 cm^{-1} são atribuídos à grupos OH de superfície interna, encontradas em todos os minerais do grupo dos caulins. Desordem na cristalinidade da caulinita detectar-se-ia nesta região, onde o dublete de linhas em 3669 e 3651 cm^{-1} seria substituído por uma linha larga simples em 3653 cm^{-1} (RUSSELL e FRASER, 1994).

FIGURA 4 – Espectro no FTIR da caulinita PP-0559



As vibrações encontradas em números de onda menores que 1200 cm^{-1} são semelhantes para todos os caulins, assim como as bandas de deformação OH em 938 e 916 cm^{-1} , decorrentes de vibrações de grupos OH internos e de superfície interna, respectivamente. RUSSELL e FRASER (1994), citam que uma região útil para distinguir uma caulinita bem cristalizada de uma haloisita está entre 750 e 800 cm^{-1} . Na caulinita as intensidades das linhas em 796 e 754 cm^{-1} são quase iguais, enquanto que, para a haloisita, a banda em 795 cm^{-1} reduz-se a uma fraca inflexão. Quando a caulinita apresenta desordens na cristalinidade, estas intensidades relativas têm valores intermediários.

Uma fraca inflexão em 3600 cm^{-1} e outra correspondente em 880 cm^{-1} , aproximadamente, têm sido interpretadas como resultado de vibrações de estiramento e deformação de OH, respectivamente, de grupos $\text{Al}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{-OH}$ correspondentes à substituição do Al^{3+} em sítio octaédrico por Fe^{3+} na estrutura da

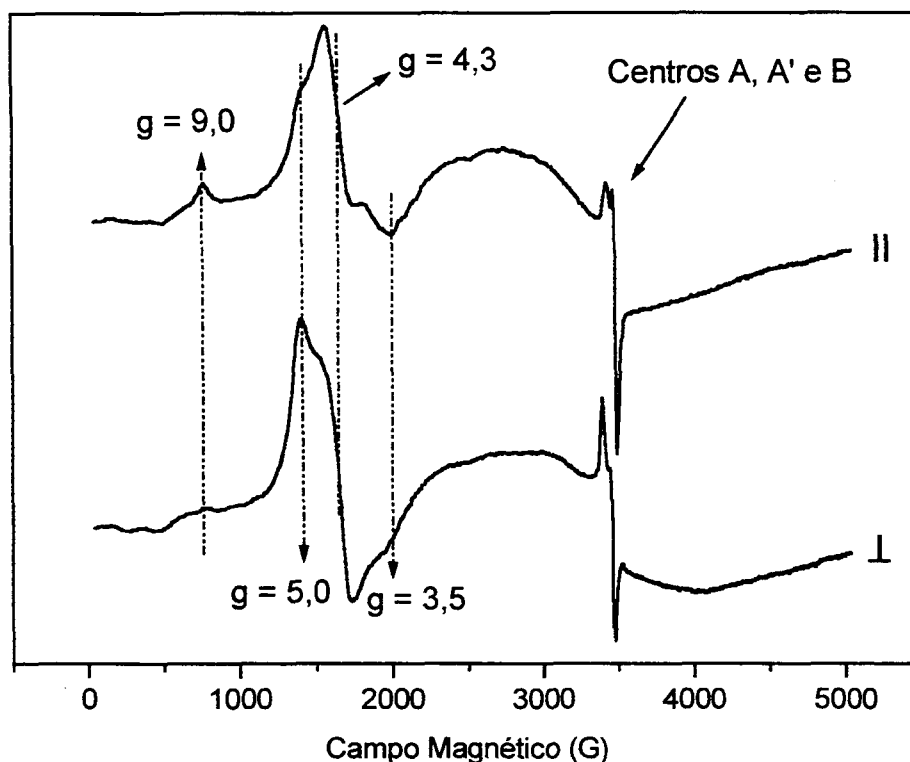
caulinita, associada com caulins de baixa cristalinidade (MENDELOVICI²⁴ et al., 1979, citado por RUSSELL e FRASER, 1994), ou com caulinitas bem cristalizadas de origem laterítica (RUSSELL e FRASER, 1994). Estas mesmas bandas são reveladas por análise no infravermelho de alta resolução em caulins diversos, independente da origem e conteúdo de Fe total das amostras, confirmando suas atribuições ao Fe³⁺ em ambiente octaédrico na estrutura da caulinita (DELINEAU et al., 1994).

II.2.2 – Espectroscopia de EPR

A figura 5 mostra os espectros de EPR em primeira derivada numa faixa de campo magnético de 5000 gauss (G). No espectro perpendicular (\perp), o campo magnético está direcionado perpendicularmente às faces da amostra, estando portanto perpendicular às lamelas da caulinita, mas não coincidindo com o eixo de cristalografia *c* da mesma. No espectro paralelo (\parallel), o campo magnético está direcionado paralelamente às faces das lamelas, que foram se acamando ao acaso sobre a célula plana na medida em que a caulinita foi sedimentando, não definindo assim as orientações *a* e *b* do cristal.

²⁴ MENDELOVICI, E., YARIV, S. and VILLALBA, R. (1979). Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites: I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. *Clay minerals*, 14, 323-331.

FIGURA 5 – Espectros de EPR da caulinita PP-0559 orientada paralela (II) e perpendicularmente (\perp) ao campo magnético, em primeira derivada



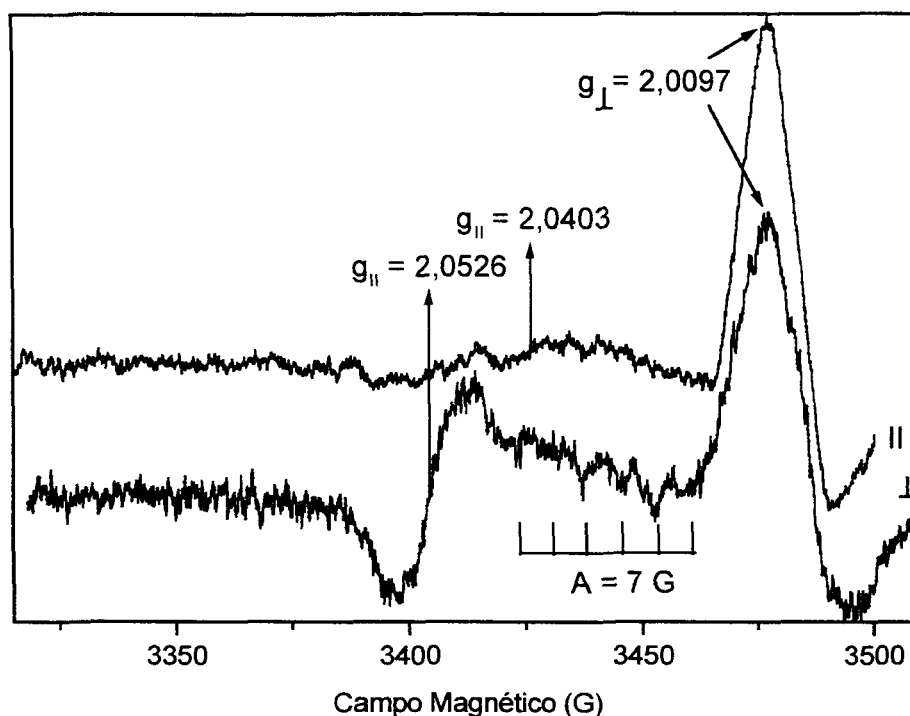
Existem quatro linhas importantes nos espectros, na região de campo magnético de 50 até 2000 G, características de caulinita de alta cristalinidade, com valores de g iguais a 9,0, 5,0, 4,3 e 3,5. Estas linhas são atribuídas às absorções para íons Fe^{3+} . Resultam das transições eletrônicas surgidas a partir dos três dubletos de Kramer, cujas energias são separadas por campo cristalino de simetria rômica. Usaremos aqui as convenções adotadas por AASA (1970). Os níveis de energia dos dubletos de Kramer são numerados de 1 a 6, conforme o aumento de energia. A linha de ressonância com $g = 9,0$ resulta da transição 1-2, entre os níveis de energia 1 ($m_s = -5/2$), e 2 ($m_s = -3/2$). As outras três linhas resultam da transição 3-4, entre o dubleto central, $m_s = -1/2$ (nível 3) para $m_s = +1/2$ (nível 4). Este grupo de linhas pertence a dois centros de íons Fe^{3+} . O centro I, com linhas em $g = 4,3$ e $g = 9,0$, é atribuído a íons Fe^{3+} em sítio onde a relação entre os parâmetros de campo cristalino E (distorção rômica) e D (distorção axial), definida por λ , é igual a 0,33 (AASA, 1970; GOODMAN e HALL, 1994). Este centro de Fe^{3+} , com máxima

distorção rômica, está associado a defeitos na estrutura das caulinitas, ou a abaixamentos de simetria causados pela ruptura de pontes de H entre camadas, comuns a caulinitas Fe-substituídas, pobremente ordenadas, típicas de Oxissolos (MOLINARI, 1992). O outro par de linhas de EPR, com $g = 3,5$ e $g = 5,0$, está associado ao centro paramagnético II e é atribuído a complexos de íons Fe^{3+} em estruturas mais simétricas, com $\lambda = 0,22$ (AASA, 1970).

Do espectro perpendicular para o paralelo, a intensidade das linhas com $g = 3,5$ e $g = 9,0$ aumenta, a linha com $g = 4,3$ praticamente mantém sua intensidade, e a intensidade da linha com $g = 5,0$ diminui. Considerando um sistema de eixos coordenados, com o eixo z perpendicular aos planos da caulinita, pode-se ter uma indicação mais precisa para as linhas obtidas. Assim, a linha com $g = 9,0$ seria uma transição $12Y$, a linha com $g = 5,0$ seria uma transição $34Z$, a linha com $g = 4,3$ seria uma transição isotrópica $34X,Y,Z$ e a linha com $g = 3,5$ corresponderia a uma transição $34Y$ (MEADS e MALDEN, 1975).

A figura 6 apresenta os espectros em segunda derivada, numa faixa de campo de 200 G, também da amostra orientada. Estes espectros apresentam linhas correspondentes a centros paramagnéticos devidos a buracos de elétrons em ligações Al–O e Si–O da estrutura da caulinita.

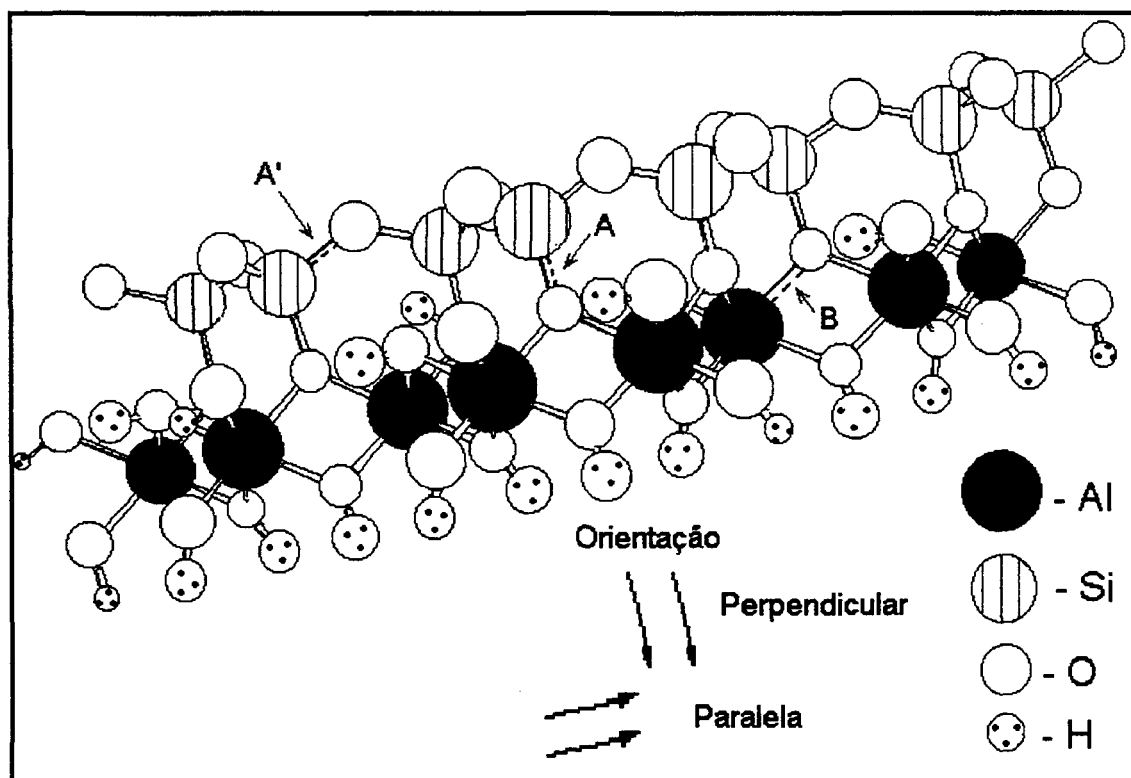
FIGURA 6 – Espectros de EPR da caulinita PP-0559 orientada paralela (||) e perpendicularmente (\perp) ao campo magnético, em segunda derivada



Observam-se agora preferências de orientação dos centros A, A' e B. O centro A' ($g_{||} = 2,0403$; $g_{\perp} = 2,0097$) tem a absorção correspondente ao $g_{||}$ intensificada no espectro paralelo, indicando que as ligações Si-O $^-$ correspondentes a este centro estão localizadas paralelamente aos planos das lamelas da caulinita. No espectro perpendicular é intensificada a linha correspondente ao $g_{||}$ do centro A ($g_{||} = 2,0526$; $g_{\perp} = 2,0097$), indicando que as ligações Si-O $^-$ deste centro estão localizadas perpendicularmente ao plano das lamelas da caulinita. As linhas perpendiculares (g_{\perp}) dos dois centros A e A' estão superpostas e, por isso, não há como verificar suas mudanças de intensidade visto que o somatório delas permanece praticamente constante. No espectro perpendicular são também intensificadas seis linhas do centro B, que exibem estrutura hiperfina, devido à ligação ^{27}Al -O com buraco de elétron no átomo de O (^{27}Al , $I = 5/2$), identificada mais facilmente a 77 K, com constante de acoplamento hiperfina, $A = 7$ G. A observação destas linhas sugere que, pelo menos, um dos eixos de magnetização da estrutura

Al-O^- está localizado perpendicularmente aos mesmos planos. A figura 7 representa a estrutura da caulinita detalhando esquematicamente as localizações dos centros paramagnéticos A, A' e B.

FIGURA 7 – Esquema detalhado da estrutura da caulinita com a localização dos centros paramagnéticos A, A' e B



II.3 – CONCLUSÕES

A alta cristalinidade da caulinita PP-0559 foi confirmada pela caracterização espectroscópica no FTIR, através do duplete de linhas em 3669 e 3651 cm^{-1} e pelas bandas em 796 e 754 cm^{-1} quase de mesma intensidade. As bandas em 3600 e 880 cm^{-1} caracterizam Fe^{3+} em ambiente octaédrico na estrutura da caulinita.

A análise detalhada de EPR com a amostra orientada paralela e perpendicularmente às linhas de força do campo magnético, possibilitou a localização dos centros paramagnéticos I e II para íons Fe^{3+} e a localização dos centros de defeitos induzidos por radiação A, A' e B.

CAPITULO III – INTERAÇÃO DA CAULINITA PP-0559 COM HERBICIDAS

III.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os herbicidas do tipo s-triazinas utilizados na reação com a caulinita PP-0559, descrita e caracterizada no capítulo anterior, foram: atrazina, ametrin e simazina (Figura 1, capítulo I), fornecidos por MILENIA AGRO CIÊNCIAS S.A., nas formulações técnica (97% de pureza) e comercial, do tipo suspensão concentrada (500 g L^{-1}).

Os herbicidas na formulação técnica, foram utilizados em dois ensaios. No primeiro, 250 mg de caulinita reagiram com 500 mL de solução de cada herbicida (atrazina e ametrin), em concentrações iguais à solubilidade em água de cada herbicida: 0,14 mmol para atrazina (28 mg L^{-1}) e 0,88 mmol para ametrin (185 mg L^{-1}), utilizando-se sempre água destilada e deionizada. Fez-se o controle com caulinita e água. Após 24 horas sob agitação, as amostras protegidas da luz, foram centrifugadas a 3500 rpm por 15 minutos, secas em sistema de banho-maria a 60°C sob vácuo de trompa d'água e analisadas por espectroscopia de FTIR e EPR. Para as leituras de EPR as amostras em pó foram colocadas em tubos de quartzo.

Num segundo ensaio, 125 mg de caulinita reagiram com 12,5 mL de solução 1,8 mmol de cada herbicida (em torno de 5 mg de herbicida), tendo como branco caulinita e água. Após 24 horas sob agitação protegidas da luz, uma alíquota de cada suspensão foi retirada, colocada em tubo de quartzo previamente resfriado em N_2 líquido e encaminhada para leitura de EPR em dewar com N_2 líquido (77 K). Foram registrados espectros numa faixa de campo magnético de 5000 G (0 – 5000 G, primeira derivada) e de aproximadamente 200 G ($g \sim 2$, segunda derivada, somando-se 50 varreduras). Alíquotas de cada suspensão foram colocadas em célula plana para líquidos, após agitação por 5 dias, para leitura de EPR. As amostras foram centrifugadas e o precipitados, ainda molhados, foram gotejados em célula plana para tecidos. Após a secagem ao ar, foram registrados os espectros de EPR conforme descrito na caracterização da caulinita PP-0559. O restante das amostras centrifugadas foi seco em sistema de banho-maria a 60°C sob vácuo de trompa d'água para medidas de espectroscopia no FTIR.

Os herbicidas nas formulações comerciais (suspensão concentrada), foram utilizados em reação fotoquímica com a caulinita, nas mesmas proporções que no último ensaio. Para tanto, os mesmos foram diluídos a uma concentração de 5 g L^{-1} . Assim, foram usados em cada um dos testes 125 mg de caulinita, 11,5 mL de água e 1 mL de solução preparada do herbicida ($0,01 \text{ mol}$), fazendo-se também o controle sem o herbicida. A mistura reacional foi submetida à luz de lâmpada de mercúrio distante 10 cm da face da amostra em suspensão. O reator foi submetido a agitação mecânica, com refrigeração à água e fornecimento de oxigênio ($24,36 \text{ mL min}^{-1}$), durante 30 minutos. As amostras foram centrifugadas e o precipitados, ainda molhados, foram gotejados em célula plana para tecidos. Após a secagem ao ar, foram registrados os espectros de EPR e no FTIR, com resolução de 2 cm^{-1} , conforme descrito na caracterização da caulinita PP-0559.

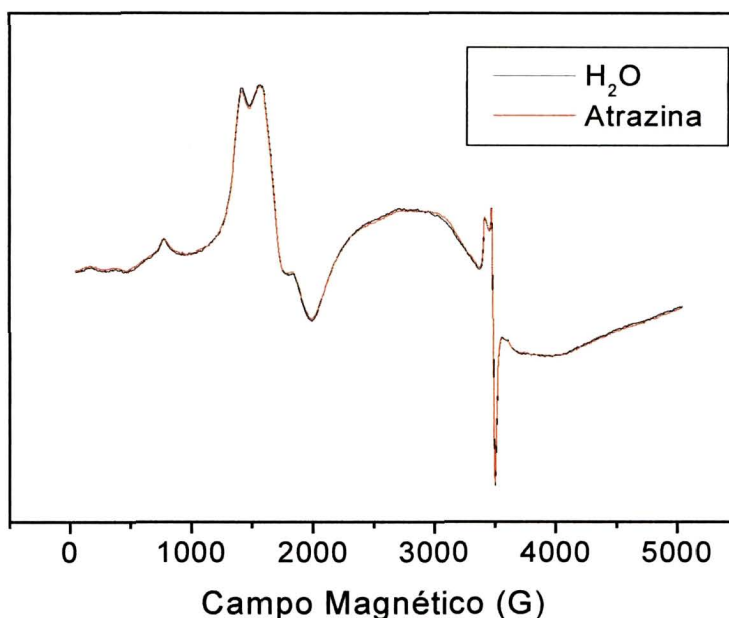
Todos os espectros de EPR foram normalizados como descrito no capítulo II.

III.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.2.1 – Herbicidas na formulação técnica

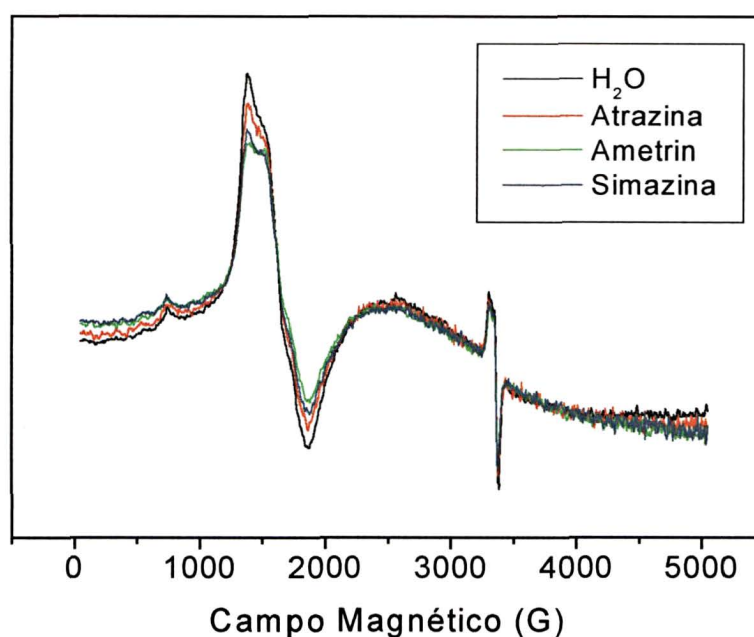
No primeiro ensaio conduzido com os herbicidas na formulação técnica não se verificou nenhuma alteração nos espectros, tanto de FTIR quanto de EPR. Este fato pode ser justificado pela baixa solubilidade em água dos herbicidas (28 e 185 mg L^{-1} para atrazina e ametrin, respectivamente), o que resultou numa baixa concentração dos mesmos nas soluções que participaram nas reações. A figura 8 apresenta, para exemplificar, os espectros normalizados de EPR de pó da caulinita PP-0559 em primeira derivada, tratada com água (controle) e com solução de atrazina ($0,14 \text{ mmol}$), numa faixa de campo magnético de 5000 G . A normalização dos espectros apresentou a sobreposição das linhas indicando a não alteração dos mesmos pelo tratamento com o herbicida.

FIGURA 8 – Espectros de EPR de pó, em primeira derivada e 5000 G, da caulinita tratada com água e solução de atrazina (0,14 mmol)



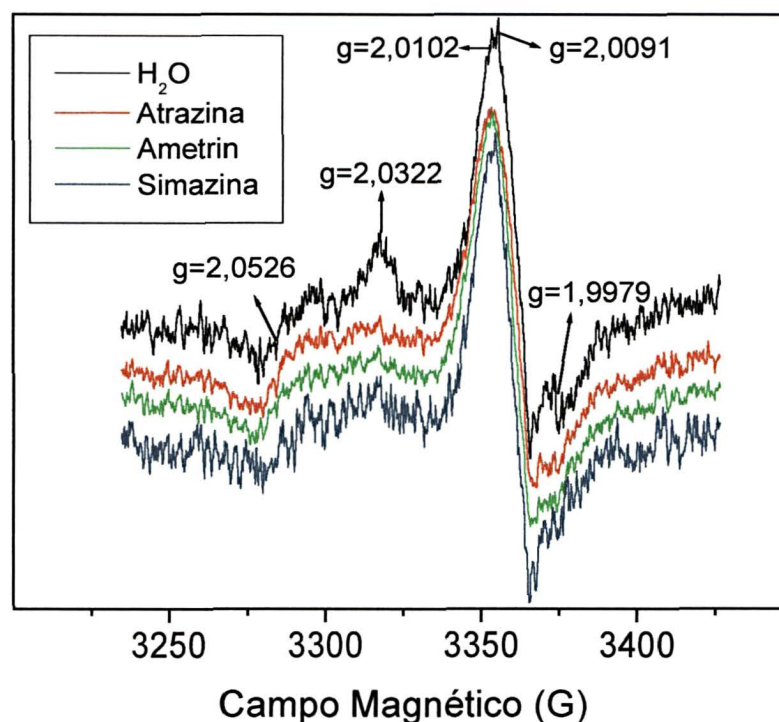
No segundo ensaio foi possível a observação de algumas modificações nos espectros de EPR. Os espectros registrados das amostras em suspensão a 77 K numa faixa de campo magnético de 5000 G e primeira derivada são apresentados na figura 9. Pode-se observar uma diminuição de intensidade nas linhas de $g = 5,0$, $4,3$ e $3,5$, referentes a sítios de Fe^{3+} , quando as amostras são tratadas com as s-triazinas. Esta diminuição de intensidade é maior para o centro II, sítio de Fe^{3+} em simetria mais axial, mostrando uma relação de intensidades entre $g = 5,0$ e $g = 4,3$ ($I_{5,0}/I_{4,3}$) decrescente na ordem: $\text{H}_2\text{O} > \text{atrazina} > \text{simazina} > \text{ametrin}$.

FIGURA 9 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita em suspensão a 77 K com água e com os herbicidas



A figura 10 apresenta os espectros normalizados de EPR das amostras de caulinita com água e com os herbicidas técnicos, em suspensão a 77 K, registrados em segunda derivada na região de $g \sim 2$ numa faixa de campo magnético de aproximadamente 200 G, somando-se 50 varreduras.

FIGURA 10 - Espectros de EPR, em segunda derivada e 200 G, das amostras de caulinita com água e com os herbicidas em suspensão a 77 K, na região de $g \sim 2$, com 50 varreduras



A amostra de caulinita, em suspensão com água a 77 K, apresenta valores de $g_{\parallel} = 2,0322$ e $g_{\perp} = 2,0102$ para o centro A', que diferem dos mesmos quando a amostra está seca e orientada em célula plana de tecidos (Figura 6, capítulo II). O centro A' tem um tensor- g levemente menos anisotrópico e estabilidade térmica pouco menor que o centro A (GOODMAN e HALL, 1994). Observa-se que, em relação à amostra tratada com água como controle, a intensidade das linhas correspondentes ao centro A' diminui nos espectros das amostras tratadas com os herbicidas.

O espectro da amostra tratada com água apresentou uma linha fina de pouca intensidade com $g = 1,9979$, que pode ser atribuída ao sinal do elétron, do centro A, ejetado e preso em qualquer lugar na estrutura da caulinita (GOODMAN e HALL, 1994). Os espectros das amostras tratadas com os herbicidas não apresentaram tal sinal.

Os espectros das amostras em suspensão, colocadas em células planas para líquidos, não se apresentaram adequados para estudo.

As figuras 11 e 12 apresentam os espectros de EPR na faixa de campo magnético de 5000 G e em primeira derivada das amostras de caulinita tratadas com água e com os herbicidas atrazina (A) e ametrin (B), secas sob célula plana e orientadas paralela e perpendicularmente ao campo magnético, respectivamente.

Mesmo tratada com os herbicidas, a caulinita mantém sua orientação em relação ao campo magnético, modificando apenas as intensidades de suas linhas características.

FIGURA 11A – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida atrazina, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético

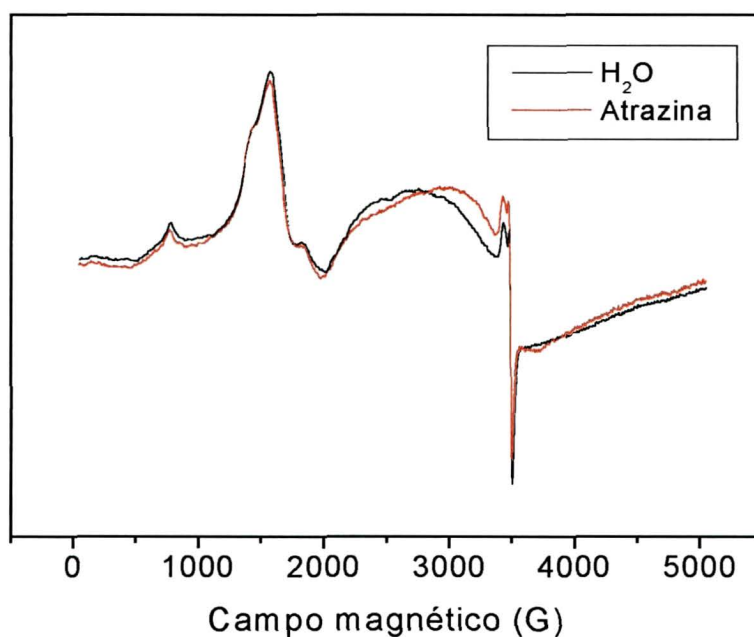
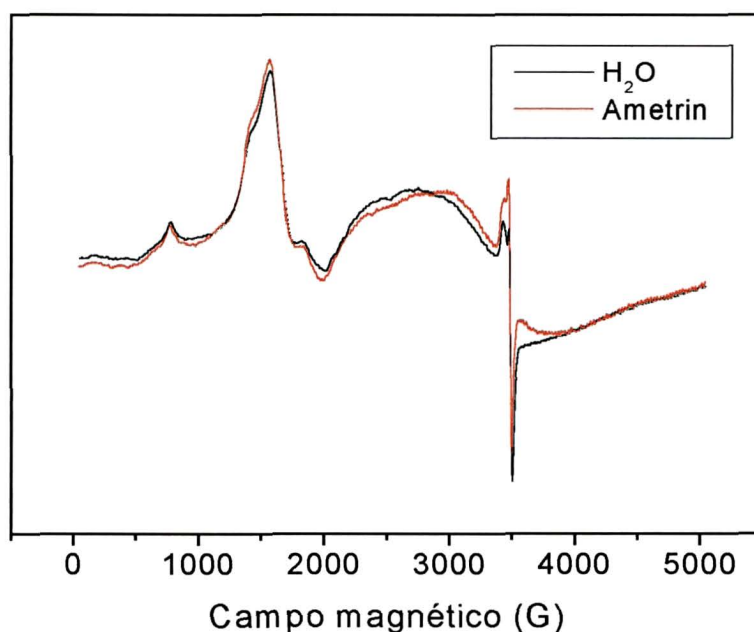


FIGURA 11B – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida ametrin, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético



Nos espectros paralelos (Figuras 11A e 11B) das amostras tratadas observa-se que as intensidades das linhas com $g = 5,0$ e $g = 4,3$ aumentaram quando a amostra foi tratada com ametrin e, menos significativamente, a intensidade da linha com $g=5,0$ aumentou quando tratada com atrazina. Na região de $g \sim 2$, a largura de linha referente à interação ferromagnética diminuiu para os dois espectros tratados com herbicidas e, aparentemente, o ametrin aumentou a intensidade do sinal em $g = 2,0$, sugerindo sua contribuição como cátion radical.

FIGURA 12A – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida atrazina, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético

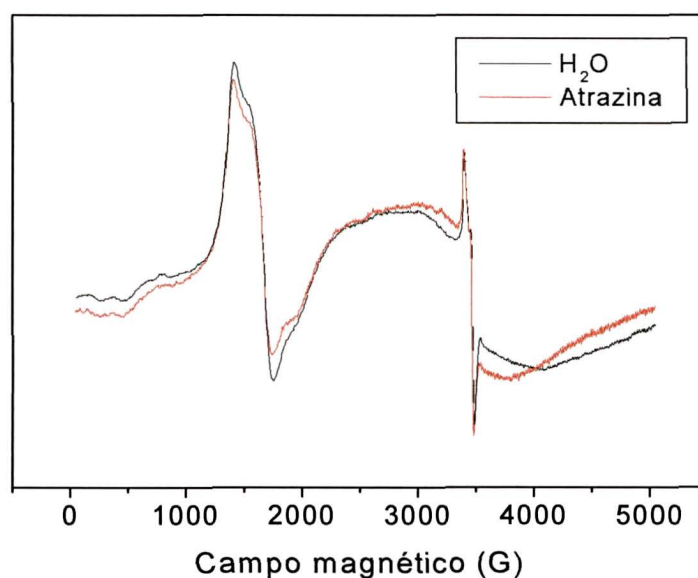
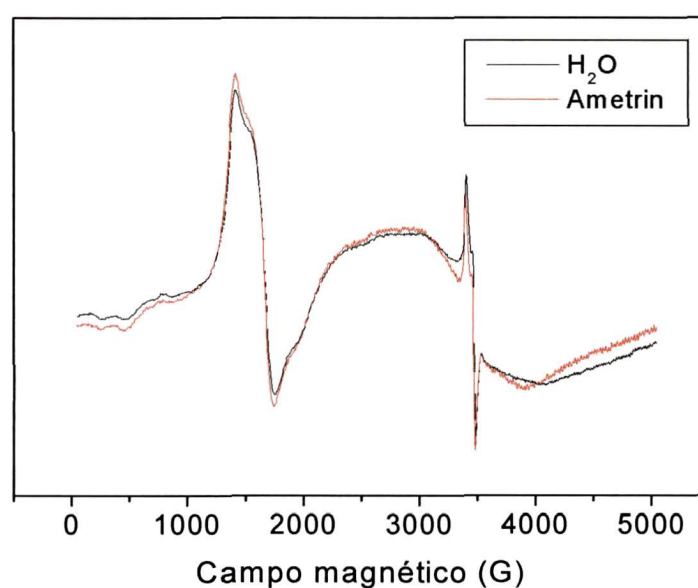


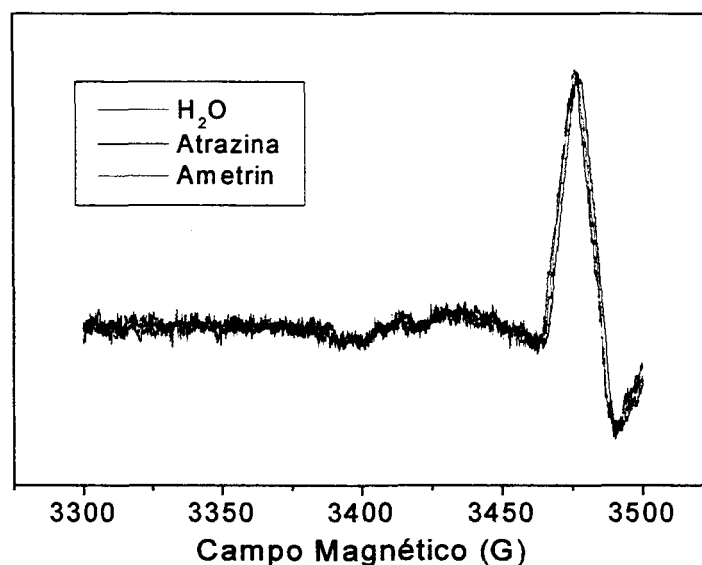
FIGURA 12B – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e com o herbicida ametrin, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético



Nos espectros perpendiculares mostrados nas figuras 12A e 12B observa-se que na amostra tratada com atrazina as linhas com $g = 5,0$ e $g = 4,3$ diminuíram de intensidade, tornando a linha com $g = 3,5$ mais definida, enquanto que na amostra tratada com ametrin, as linhas com $g = 5,0$ e $g = 4,3$ aumentaram de intensidade. Aqui também a largura da linha de interação ferromagnética foi diminuída com os tratamentos com herbicidas.

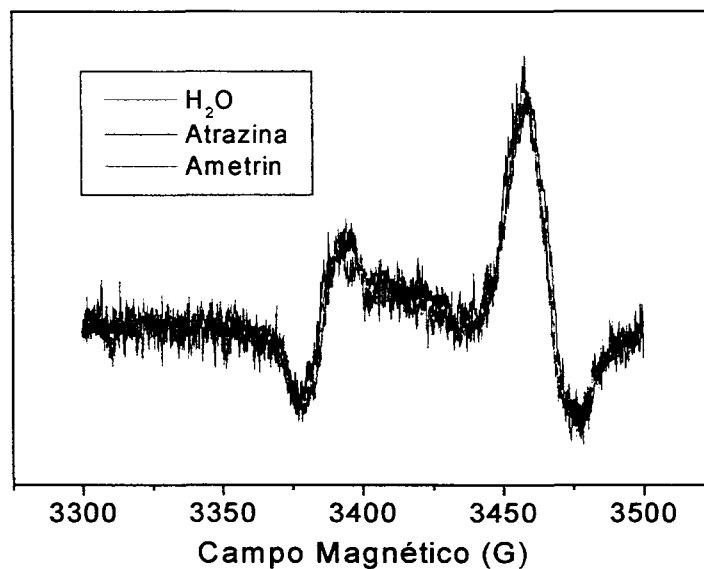
Destas mesmas amostras secas sob célula de tecido e orientadas, foram registrados espectros numa faixa de campo magnético em torno de 200 G, em segunda derivada, na região de $g \sim 2$ e com 25 varreduras, paralelos e perpendiculares, que são apresentados nas figuras 13 e 14, respectivamente.

FIGURA 13 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e com os herbicidas, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.



A figura 13 mostra todos os espectros sobrepostos, indicando que não houve alteração nos centros paramagnéticos A, A' e B com os tratamentos com herbicidas na orientação paralela.

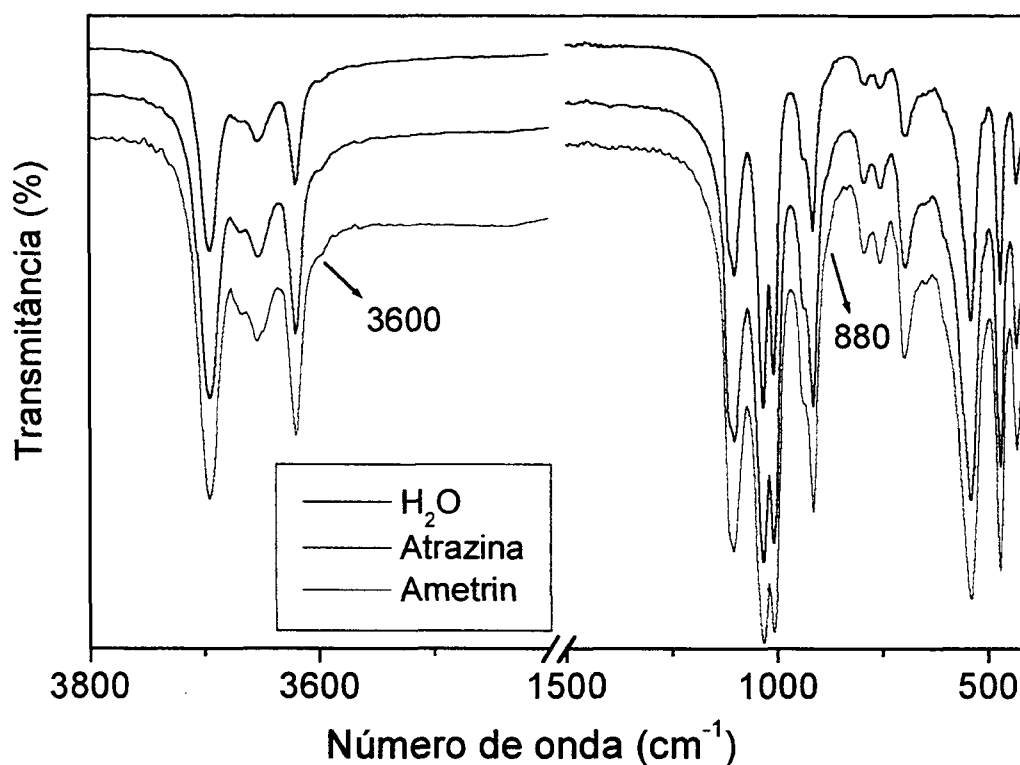
FIGURA 14 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e com os herbicidas, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.



Na figura 14 as linhas do centro paramagnético A têm suas intensidades ligeiramente diminuídas no espectro perpendicular da amostra tratada com atrazina.

Os espectros obtidos no FTIR das amostras de caulinita tratada com água e com as s-triazinas referentes ao segundo ensaio são mostrados na figura 15.

FIGURA 15 – Espectros no FTIR das amostras de caulinita tratada com água e com os herbicidas.



A fraca inflexão em 3600 cm⁻¹ e outra em 880 cm⁻¹, aproximadamente, que são encontradas no espectro da caulinita, interpretadas como resultado de vibrações de estiramento e deformação de OH, respectivamente, de grupos Al-O-Fe³⁺-OH correspondentes à substituição do Al em sítio octaédrico por Fe³⁺ na sua estrutura (RUSSELL e FRASER, 1994; DELINEAU et al., 1994), são encontradas também nos espectros de caulinita tratada com os herbicidas.

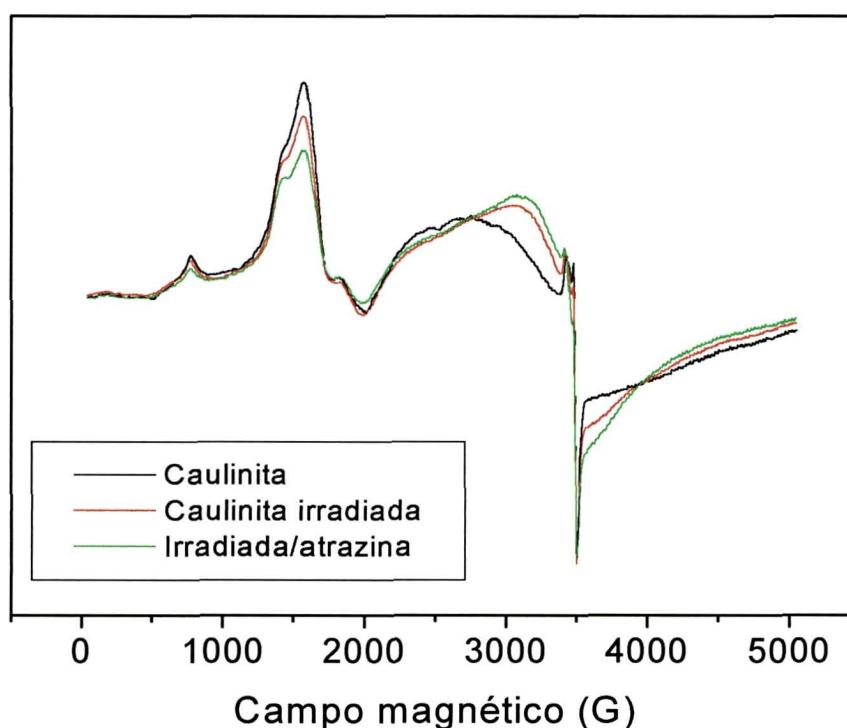
III.2.2 – Herbicidas na formulação comercial

A partir deste ensaio, cada figura apresentará o espectro da caulinita tratada com água como controle (Caulinita), o da caulinita tratada com água sob irradiação UV (Caulinita irradiada) e o da caulinita tratada com um dos herbicidas sob irradiação UV (Irradiada/atrazina, Irradiada/ametrin ou Irradiada/simazina).

Os espectros paralelos, registrados na faixa de campo magnético de 5000 G e em primeira derivada, das amostras referentes às reações com os herbicidas nas

formulações comerciais, suspensão concentrada, que foram secas sob célula plana de tecido para EPR, são apresentados nas figuras 16 (atrazina), 17 (ametrin) e 18 (simazina), enquanto que os espectros perpendiculares são apresentados nas figuras 19 (atrazina), 20 (ametrin) e 21 (simazina).

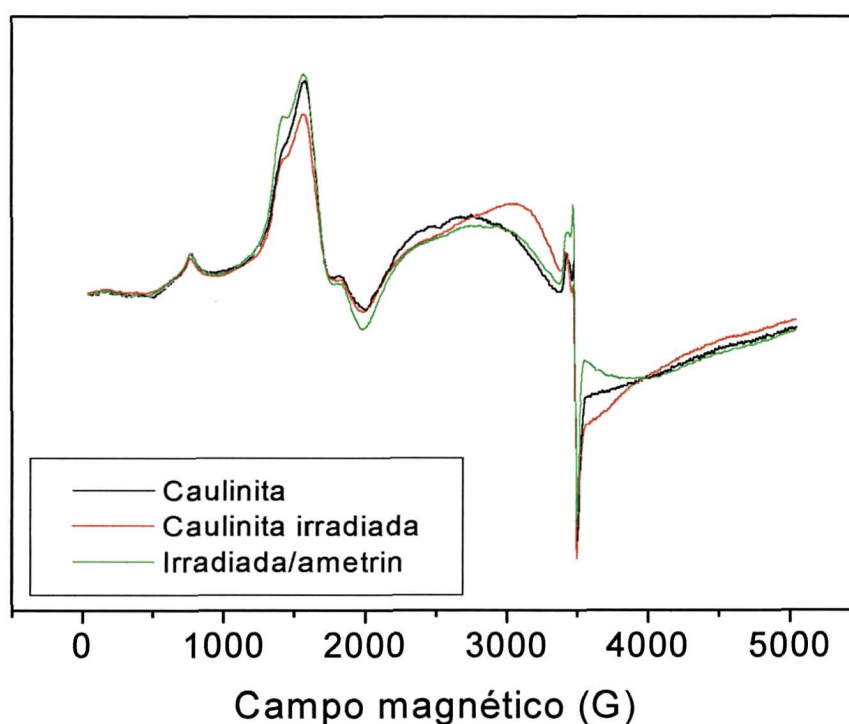
FIGURA 16 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e atrazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.



Nos espectros paralelos pode-se observar diminuição de intensidade da linha com $g = 4,3$ e da largura da linha em função da interação ferromagnética, como efeito da irradiação na amostra. O herbicida atrazina intensifica este efeito, diminuindo também a intensidade do centro II de Fe^{3+} (Figura 16). A Figura 17 mostra o espectro da caulinita após o tratamento com ametrin, onde as linhas dos centros de Fe^{3+} e as linhas referentes aos centros A, A' e B parecem aumentar de intensidade. Igualando as intensidades destas linhas através do programa WINEPR

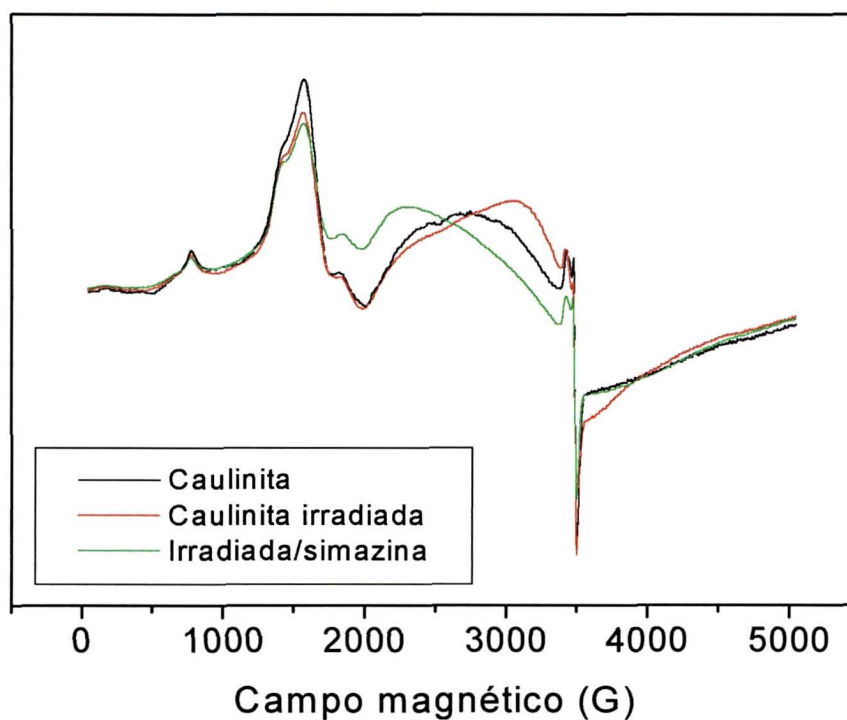
- Sinfonia, observa-se diminuição da intensidade da linha com $g = 4,3$ e um aumento da largura da linha com $g \sim 2$, correspondente à interação ferromagnética.

FIGURA 17 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e ametrin sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.



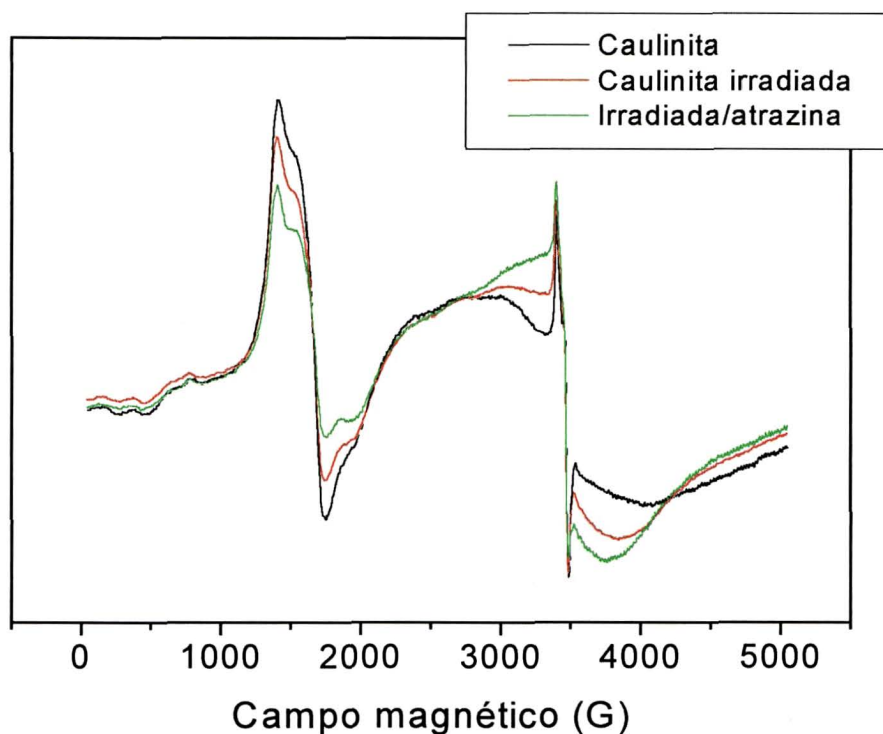
A interferência do herbicida simazina (Figura 18) no espectro da caulinita se observa pela mudança da localização da linha larga de $g \sim 2$ para campo magnético menor.

FIGURA 18 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e simazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.



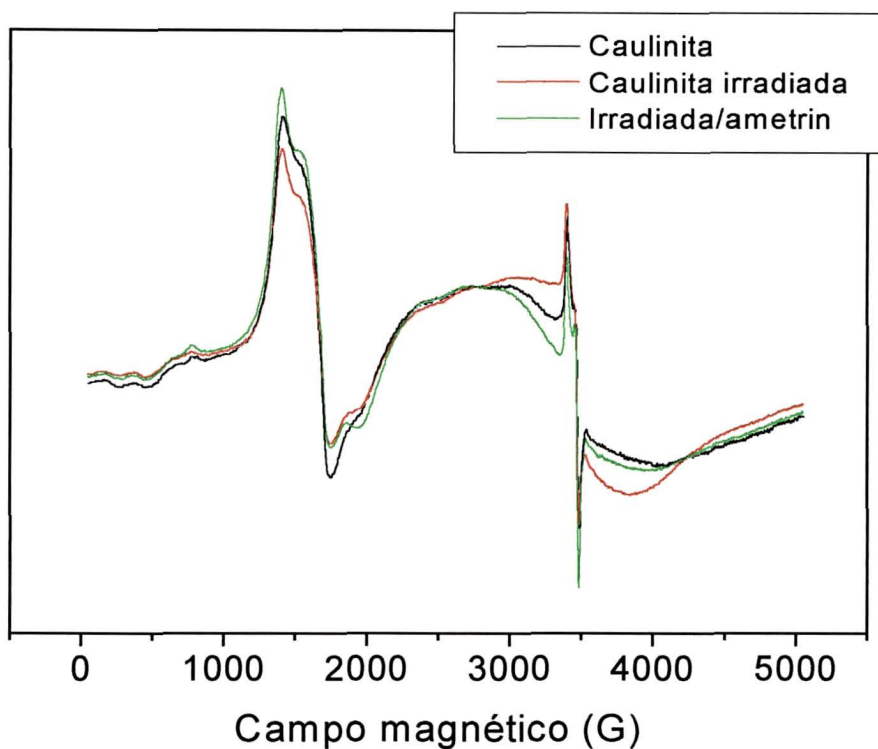
Os espectros perpendiculares, da amostra sob irradiação, também mostram diminuição de intensidade da linha com $g = 4,3$ e da largura da linha de interação ferromagnética. O herbicida atrazina diminuiu as intensidades das linhas dos centros I e II de Fe^{3+} e a largura da linha centrada em $g \sim 2$ (Figura 19).

FIGURA 19 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e atrazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.



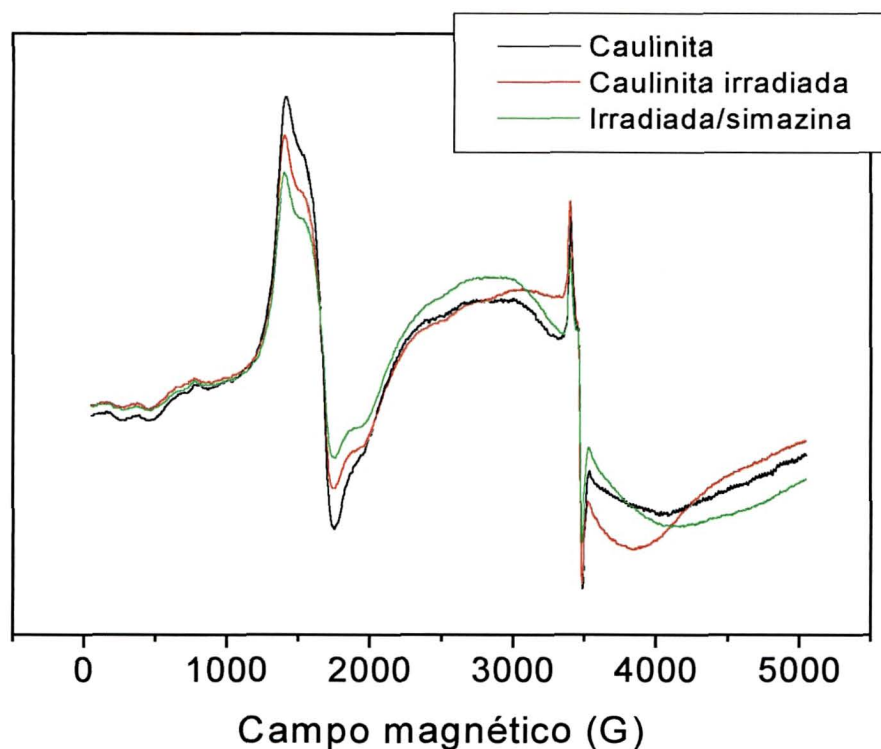
Assim como no espectro paralelo, o espectro perpendicular da amostra tratada com ametrin (Figura 20) apresentou as linhas dos centros de Fe^{3+} e as linhas referentes aos centros A, A' e B com maior intensidade, em relação à amostra caulinita irradiada. Comparando-se estes espectros através do programa WINEPR - Sinfonia, observa-se diminuição da intensidade da linha com $g = 4,3$ e um aumento da largura da linha com $g \sim 2$, correspondente à interação ferromagnética.

FIGURA 20 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e ametrin sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.



O tratamento com o herbicida simazina (Figura 21) causou, no espectro perpendicular da caulinita, aumento na largura da linha correspondente à interação ferromagnética e diminuição das intensidades das linhas com $g = 5,0$, $4,3$ e $3,5$.

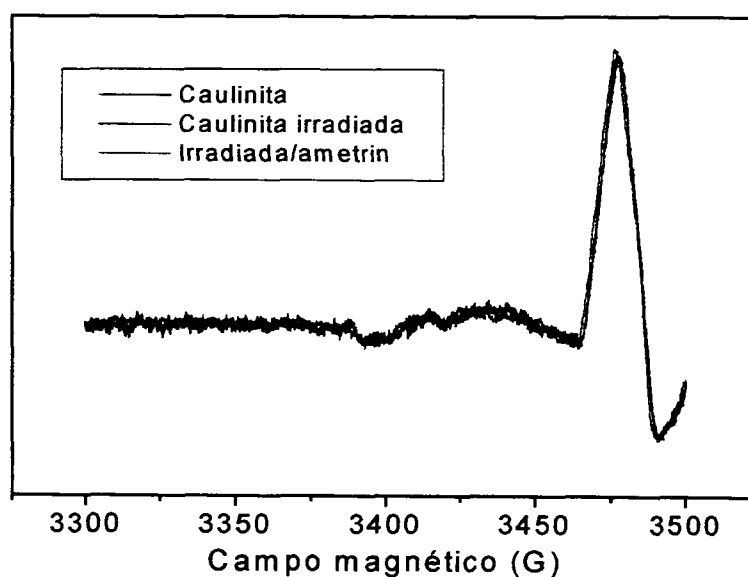
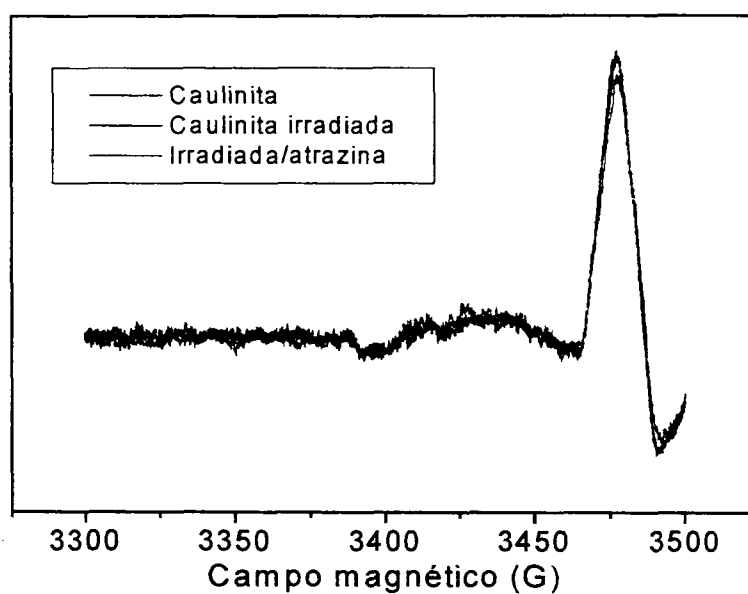
FIGURA 21 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada das amostras de caulinita tratada com água e, com água e simazina sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.

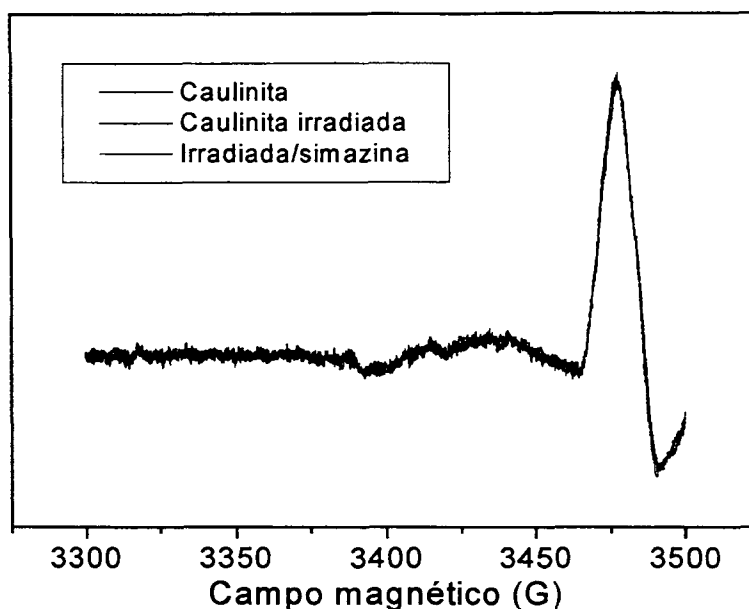


Da mesma forma, são apresentados os espectros destas amostras registrados numa faixa de campo de aproximadamente 200 G, na região de $g \sim 2$, em segunda derivada e com 25 varreduras: na figura 22 os espectros paralelos e na figura 23 os espectros perpendiculares, para atrazina, ametrin e simazina, respectivamente.

Das amostras tratadas e orientadas paralelamente ao campo magnético, nenhum dos espectros obtidos apresentou mudança significativa nas absorções das linhas (Figura 22), sugerindo que os herbicidas não interagem com os centros de defeitos induzidos por radiação.

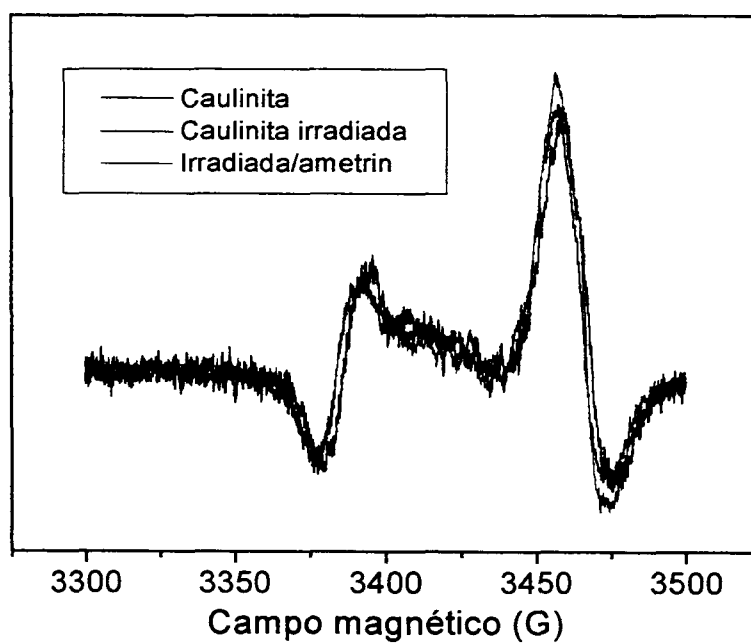
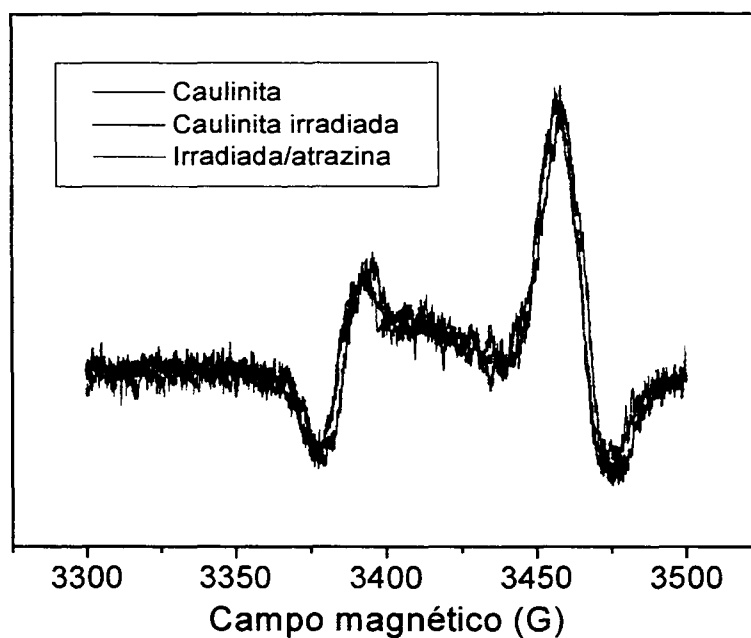
FIGURA 22 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e, com água e herbicida (atrazina, ametrin e simazina) sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas paralelamente ao campo magnético.

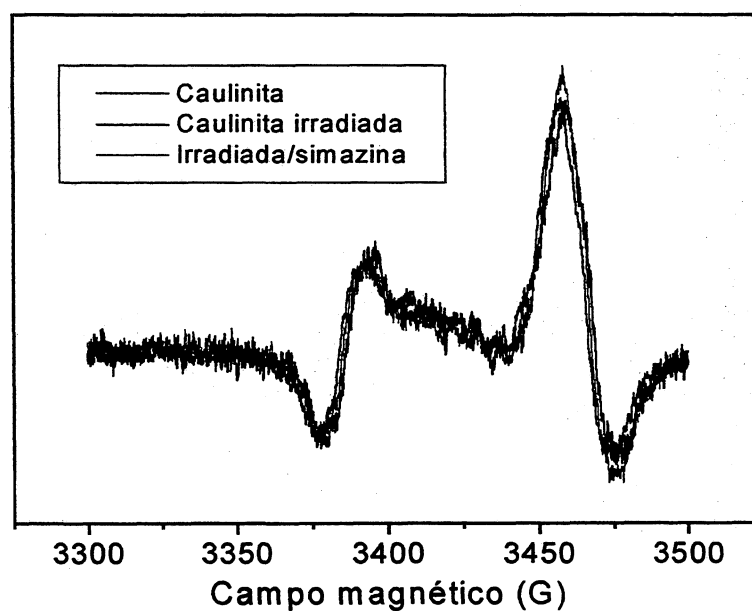




As amostras tratadas e orientadas perpendicularmente ao campo magnético apresentaram pequenas mudanças nos espectros com relação à amostra irradiada (Figura 23). A amostra tratada com atrazina teve a intensidade das linhas do centro A diminuída, enquanto que a com ametrin teve a intensidade da linha de $g_{||}$ diminuída e a de g_{\perp} aumentada. Apesar da amostra tratada com simazina apresentar um sinal em g_{\perp} maior que no espectro obtido como controle, através de comparação pelo WINEPR - Sinfonia, estes não diferem.

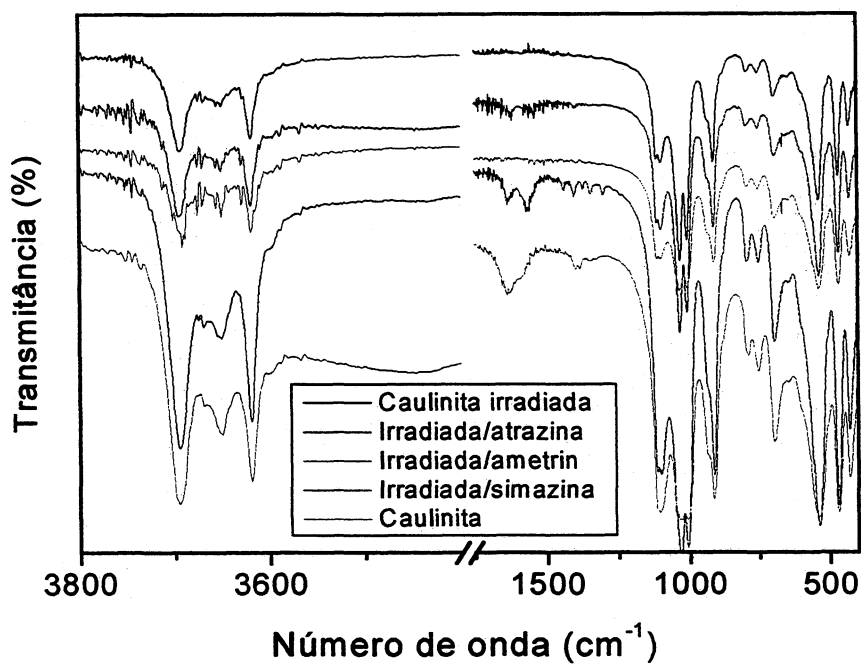
FIGURA 23 – Espectros de EPR em 200 G, segunda derivada, $g \sim 2$ e com 25 varreduras das amostras de caulinita tratada com água e, com água e herbicidas (atrazina, ametrin e simazina) sob irradiação UV, em célula plana de tecido e orientadas perpendicularmente ao campo magnético.





Os espectros das mesmas amostras registrados no FTIR, com resolução de 2 cm^{-1} , são apresentados na figura 24.

FIGURA 24 – Espectros no FTIR das amostras de caulinita tratada com água, e com água e os herbicidas sob irradiação UV



Os espectros obtidos no FTIR não apresentaram nenhuma alteração significativa através dos tratamentos com herbicidas. Todas as vibrações características para caulinita se repetem nos espectros.

III.3 – CONCLUSÕES

A caulinita, quando na presença dos herbicidas, apresentou espectros com suas linhas características, porém em intensidades diferentes. As intensidades relativas das linhas do espectro dependem do grau de orientação e não da forma da linha (GAITE et al., 1997). Os herbicidas, e também a irradiação, podem ter contribuído para uma desordem na orientação da mesma.

Por outro lado, a linha larga de interação dipolar, spin-spin, está relacionada com os diferentes ambientes do íon Fe^{3+} na estrutura, que tem seu campo cristalino influenciado pela presença de defeitos na estrutura, como substituições de íons heterovalentes, vacâncias e defeitos eletrônicos. E, mesmo sendo diamagnética, se a caulinita possuir alta concentração de defeitos de carga, que são paramagnéticos, a interação spin-spin destes pode contribuir para o alargamento desta linha (GAITE et al., 1997). A proposta para o mecanismo de degradação das s-triazinas através da redução de íons Fe^{3+} , por GIANNONI et al., 1997, é reforçada pelos resultados obtidos e apresentados neste capítulo, uma vez que a diminuição da largura da linha de interação dipolar spin-spin é típica da redução de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} .

CAPÍTULO IV – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MODELOS DE SOLOS E SUAS RESPOSTAS ÀS INTERAÇÕES COM OS HERBICIDAS ATRAZINA E AMETRIN EM FORMULAÇÕES TÉCNICAS

IV.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os modelos de solos preparados para estudo neste capítulo foram, hidróxido de alumínio (HAL), como controle; hidróxido de alumínio com 1 % de ferro (HALFE1); e hidróxido de alumínio com 1 % de ferro e 10 % de ácido húmico (HALFE1AH10), e com 0,5 % de ferro e 10 % de ácido húmico (HALFE05AH10).

Os materiais de partida nestas preparações foram soluções de nitrato de alumínio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), de nitrato de ferro ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) e um ácido húmico (AH) extraído de um solo orgânico localizado na região de Rio Pequeno, próximo da cidade de Curitiba – PR, com solução alcalina de pirofosfato de sódio. O AH foi analisado quanto a sua composição elementar e apresentou 50,2 % de carbono, 3,0 % de hidrogênio, 2,1 % de nitrogênio e 19,4 % de cinzas.

As preparações foram feitas em balão volumétrico sob agitação e atmosfera de N_2 . O pH do meio foi elevado a 9,0 e mantido neste valor pela adição de solução de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}). As suspensões ficaram sob agitação por 12 horas e então, os sólidos foram isolados por centrifugação e secos em temperatura ambiente.

Os modelos de solos preparados foram caracterizados por difração de raio-X de pó (XRD), em difratômetro Philips, modelo X'Pert, utilizando radiação K_α do cobalto ($\lambda = 1,78026 \text{ angstroms}$) (40 kV, 40 mA), com velocidade de varredura de $1,1 \text{ grau/minuto}$. As análises de XRD foram realizadas pelo laboratório do LAC-TEC e os picos obtidos nos difratogramas foram identificados por comparação utilizando-se o banco de dados de difração de pó "PDF-2 – DATABASE SETS 1-46" do ICDD-International Center for Diffraction Data com auxílio do software para identificação de difração de raios-X – "X'Pert Identify" da empresa PHILIPS ANALYTICAL.

Caracterizaram-se os modelos de solos também por FTIR, utilizando-se espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB₁₀₀. Os espectros foram adquiridos em

pastilhas de KBr (1 mg:100 mg) somando-se 16 varreduras, com resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

Na caracterização por EPR foi utilizado espectrômetro Bruker ESP 300E, em banda-X ($\sim 9,7\text{ GHz}$). Os espectros foram registrados na faixa de campo magnético de 50 a 5050 G em primeira derivada, e na de 500 a 2050 G, em segunda derivada. Por último foram registrados espectros em faixa de campo magnético de 50 G ($g \sim 2,0$) com 5 varreduras e em primeira derivada. A partir destes últimos espectros calculou-se a quantidade de radical livre orgânico (RLO) em spins g^{-1} presente nos modelos.

Para as reações com os herbicidas atrazina e ametrin (Figura 1, capítulo I), em suas formulações técnicas, adicionou-se 125 mg de cada modelo em 12,5 mL de solução e 1,8 mmol de cada herbicida (em torno de 5 mg de herbicida). Após 24 horas sob agitação, protegidas da luz, as amostras foram centrifugadas, secas em temperatura ambiente e caracterizadas por FTIR e EPR.

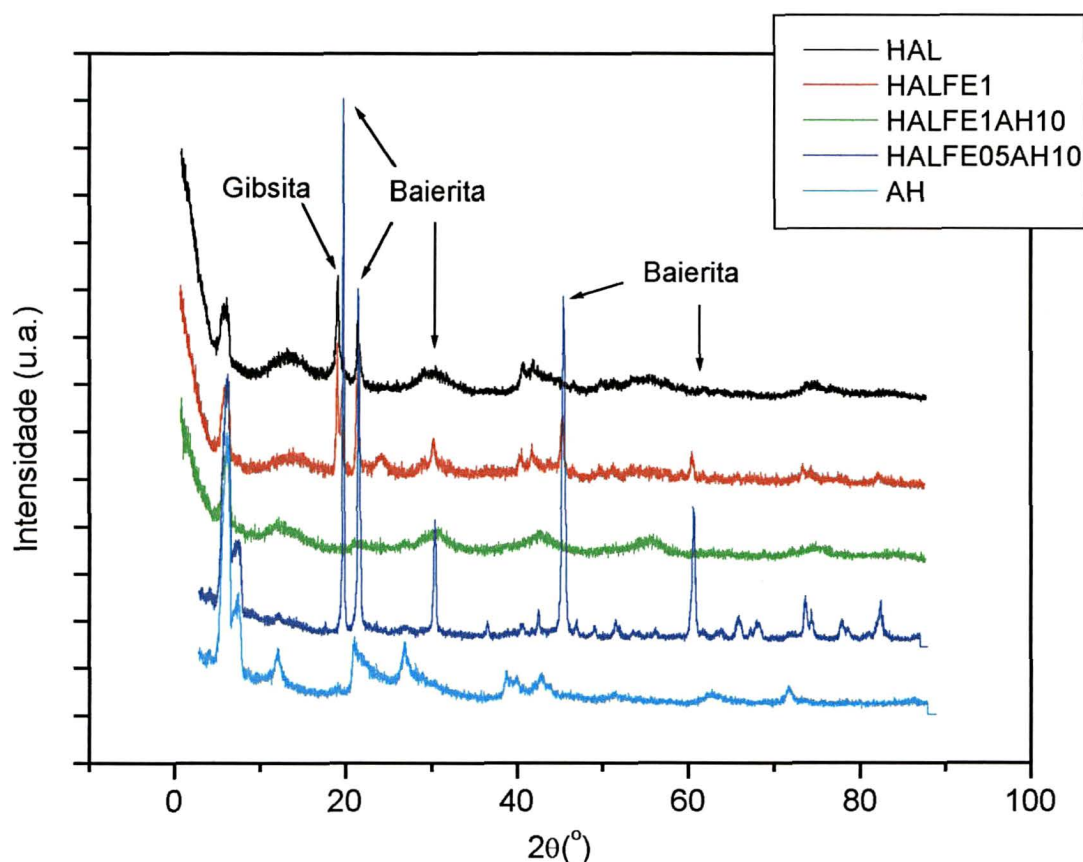
Todos os espectros obtidos foram normalizados para melhor comparação, como descrito no capítulo II.

IV.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.2.1 – Análise de Difração de Raio-X

A figura 25 apresenta os difratogramas de raio-X de pó dos modelos preparados. Os difratogramas, com melhor definição de picos, foram obtidos das amostras HAL, HALFE1 e HALFE05AH10, indicando que a preparação destas possibilitou a formação de estruturas cristalinas definidas. Nas amostras HAL e HALFE1 identificaram-se picos de difração referentes aos minerais gibsite e baierita, que são espécies polimorfas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, em estrutura octaédrica, diferindo no empilhamento de suas unidades (HSU, 1989). O difratograma da amostra HALFE05AH10 apresentou picos mais intensos referentes à baierita.

FIGURA 25 – Difratogramas de Raio-X de pó dos modelos de solos preparados



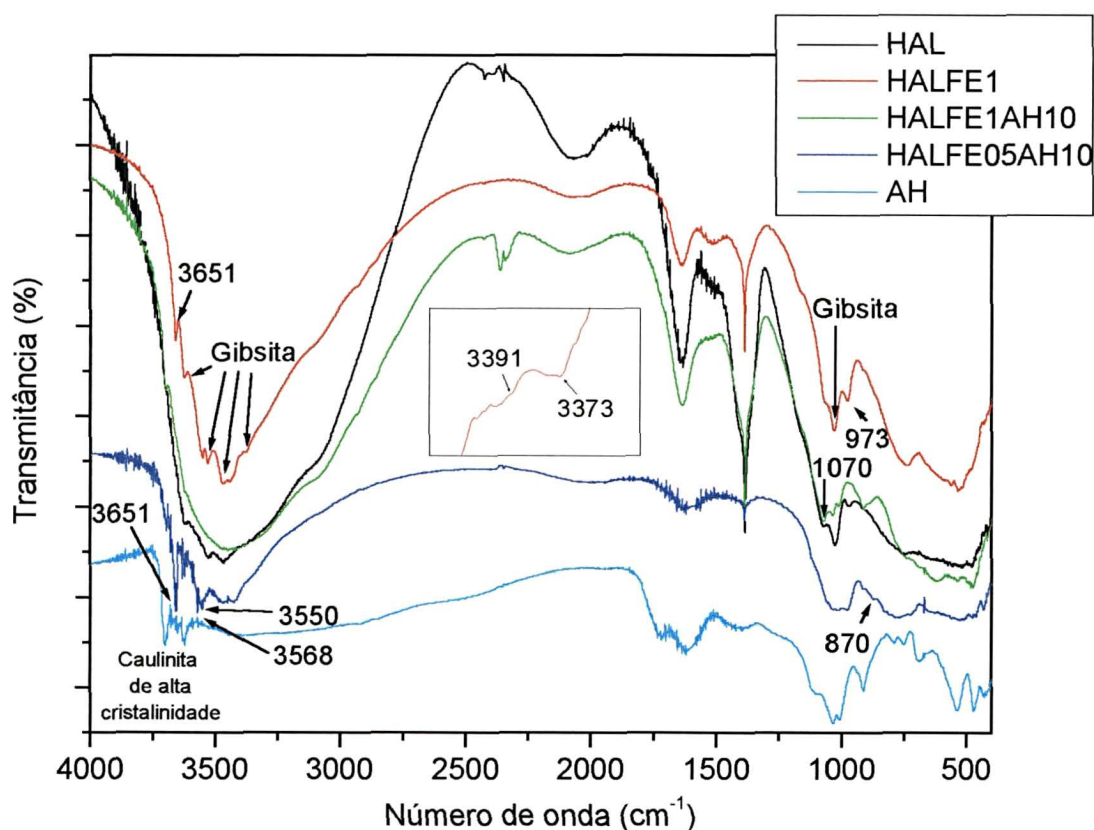
IV.2.2 – Espectroscopia no FTIR

Os espectros dos modelos obtidos no FTIR são mostrados na Figura 26. A gibsita pode ser identificada por suas bandas de estiramento e deformação de OH características na região do infravermelho (HSU, 1989). No espectro da amostra HALFE identificou-se um duplete de linhas em 3391 e 3373 cm^{-1} (quadro com a região ampliada), caracterizando a presença de gibsita de alta cristalinidade (RUSSELL e FRASER, 1994). Este duplete é de difícil identificação, porém, um quarteto de bandas em 3620 , 3527 , 3464 e 3380 cm^{-1} e uma banda de deformação OH em 1017 cm^{-1} , que são encontrados nos espectros de HAL e HALFE1 são diagnósticos de gibsita (RUSSELL e FRASER, 1994; HSU, 1989). Isto confirma a análise de difração de raio-x, onde a gibsita é identificada pelo primeiro pico de difração com 2θ em torno de 20° (Figura 25), para os modelos HAL e HALFE1,

sendo que o modelo HALFE1 apresenta o difratograma com melhor cristalinidade em relação ao modelo HAL.

A presença de água nos espaços interlamelares em quantidades suficientes pode produzir uma banda larga na região entre 3000 e 3630 cm^{-1} (HSU, 1989), que impossibilita a observação de outras bandas nesta região. Isto se observa nos espectros de HAL e HALFE1AH10, que apresentaram nos difratogramas de raio-x (Figura 25) estruturas menos cristalinas.

FIGURA 26 – Espectros no FTIR dos modelos de solos preparados



As vibrações encontradas em 3651 e 3568 cm^{-1} , com maior intensidade na HALFE05AH10 do que na HALFE1, são atribuídas ao mineral baierita, resultado confirmado pelos difratogramas de raio-x (Figura 25).

Nos modelos preparados, com exceção do HALFE05AH10; observa-se uma banda em 1070 cm^{-1} característica do mineral oxihidróxido de alumínio, denominado boemita (RUSSELL e FRASER, 1994). Este é reportado como produto inicial da

reação sendo lentamente convertido à $\text{Al}(\text{OH})_3$, durante prolongado período em meio aquoso (HSU, 1989).

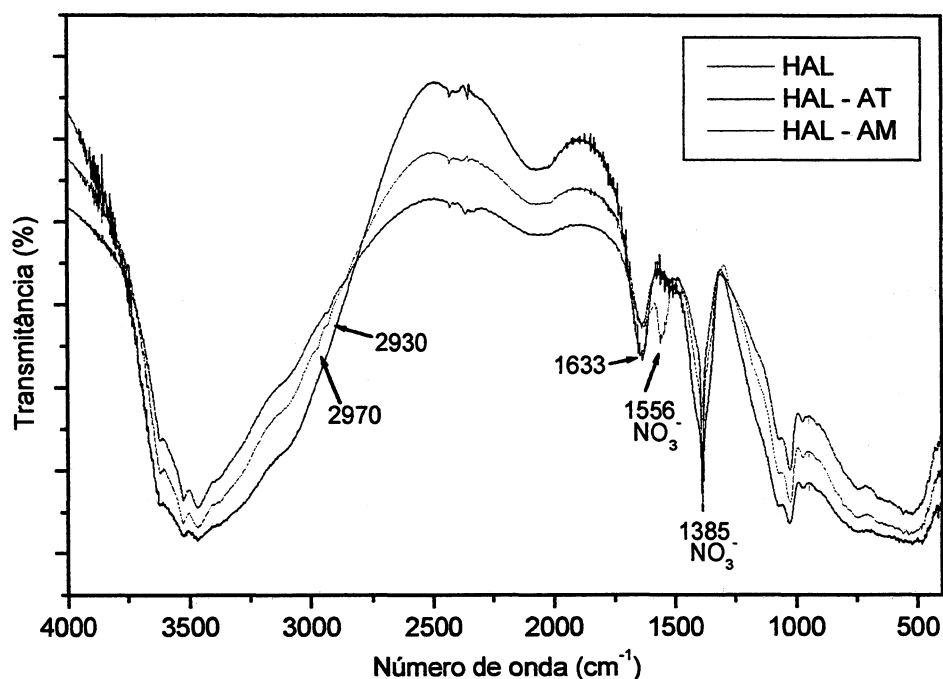
O modelo HALFE05AH10 mostrou uma banda de absorção em 3550 cm^{-1} e outra mais fraca em 870 cm^{-1} . Nas esmectitas, mineral do tipo 2:1, quando a substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} aumenta, a banda de deformação de $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ muda de 890 para 870 cm^{-1} , e quando existe Fe^{3+} suficiente para formar grupamentos $\text{Fe}^{3+}\text{OFe}^{3+}\text{OH}$, surgem duas bandas que tem uma outra de estiramento OH, em 3556 cm^{-1} (RUSSELL e FRASER, 1994). Isto sugere a formação de estruturas octaédricas de Fe^{3+} na síntese deste modelo.

A banda em 973 cm^{-1} pode ser atribuída ao mineral ferrihidrita, óxido de ferro hidratado e pobremente ordenado. Apesar deste ter um espectro simples no FTIR, espécies naturais estão associadas com silicatos, onde a banda de Si-O em 970 cm^{-1} caracteriza a presença de ortosilicatos. Em experimentos de laboratório, a formação de ferrihidrita é favorecida com a adição de silicatos, ânions fosfatos ou materiais orgânicos (SCHWERTMANN e THALMANN, 1976; KODAMA e SCHNITZER, 1977). Por outro lado, a gibsita também apresenta banda em 965 cm^{-1} , o que justificaria a presença, mesmo fraca, desta banda no modelo HAL.

No espectro do AH obtiveram-se bandas de caulinita de alta cristalinidade (3697 , 3669 , 3652 e 3620 cm^{-1}) com suas bandas características na região de 1200 a 800 cm^{-1} , o que coincide com o alto teor de cinzas deste AH(19,4 %).

Os espectros no FTIR das amostras obtidas a partir das reações de cada modelo e do AH com os herbicidas atrazina e ametrin são apresentados nas figuras 27, 28, 29, 30 e 31.

FIGURA 27 – Espectros no FTIR do modelo HAL e das amostras HAL com atrazina (HAL – AT) e com ametrin (HAL – AM)



Os espectros das amostras tratadas com os herbicidas (Figura 27) apresentaram melhor resolução nas bandas de absorção da gibsita e diminuição de intensidade da banda em 1633 cm^{-1} atribuída a deformação angular simétrica da água, indicando menor quantidade de água adsorvida nas amostras.

Nos espectros dos modelos (Figuras 27, 28, 29 e 30) encontra-se uma banda de absorção em 1385 cm^{-1} proveniente da deformação axial assimétrica de compostos do grupo NO_3^- (SILVERSTEIN et al., 1979), que pode ser atribuída ao resíduo dos nitratos utilizados na preparação dos mesmos.

Nos espectros das amostras tratadas com os herbicidas (Figuras 27, 28, 29, 30 e 31) foram observadas bandas em 2970 e 2930 cm^{-1} (deformação axial de ligações C-H de grupos alifáticos) e em 1556 cm^{-1} (C=N de aromáticos) que podem ser atribuídas aos herbicidas, de baixa solubilidade, coexistindo com a amostra.

FIGURA 28 - Espectros no FTIR do modelo HALFE1 e das amostras HALFE1 com atrazina (HALFE1 - AT) e com ametrin (HALFE1 - AM)

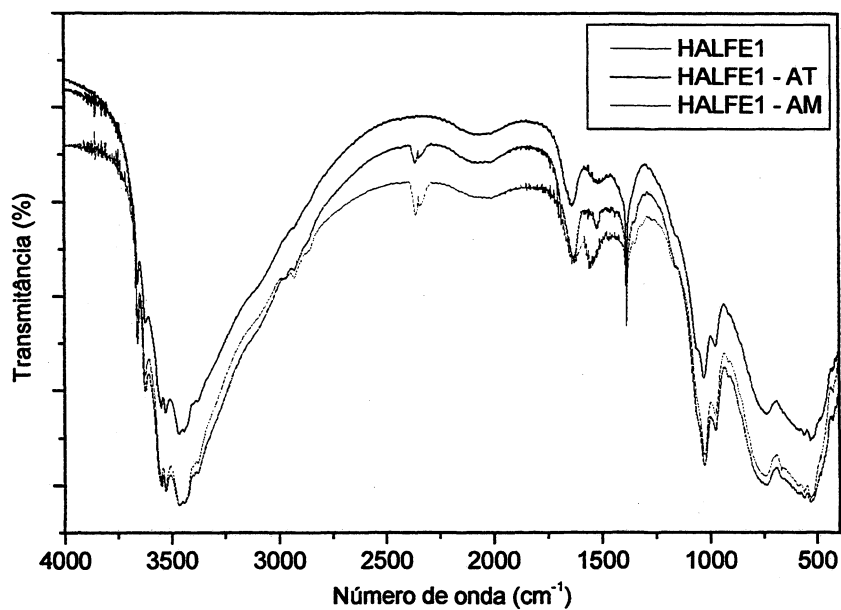


FIGURA 29 - Espectros no FTIR do modelo HALFE1AH10 e das amostras HALFE1AH10 com atrazina (HALFE1AH10 - AT) e com ametrin (HALFE1AH10 - AM)

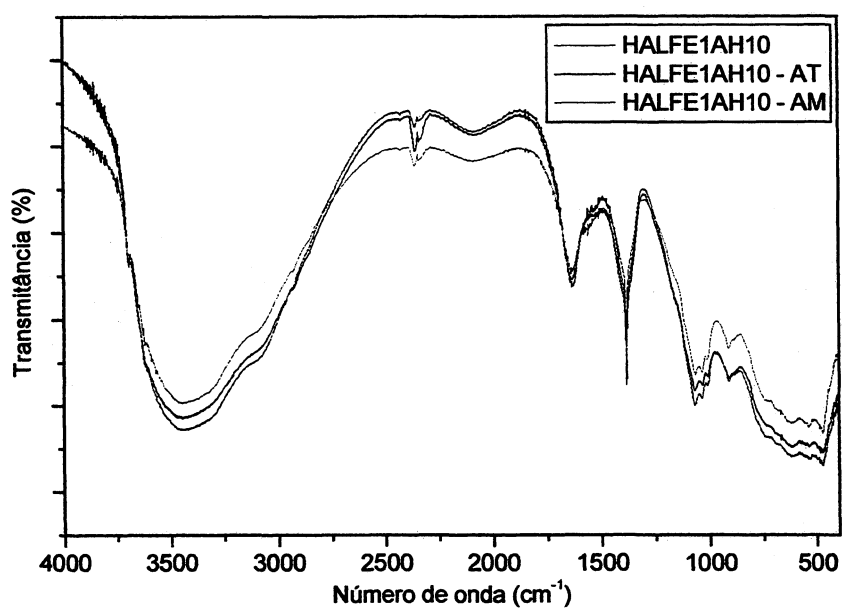


FIGURA 30 - Espectros no FTIR do modelo HALFE05AH10 e das amostras HALFE05AH10 com atrazina (HALFE05AH10 - AT) e com ametrin (HALFE05AH10 - AM)

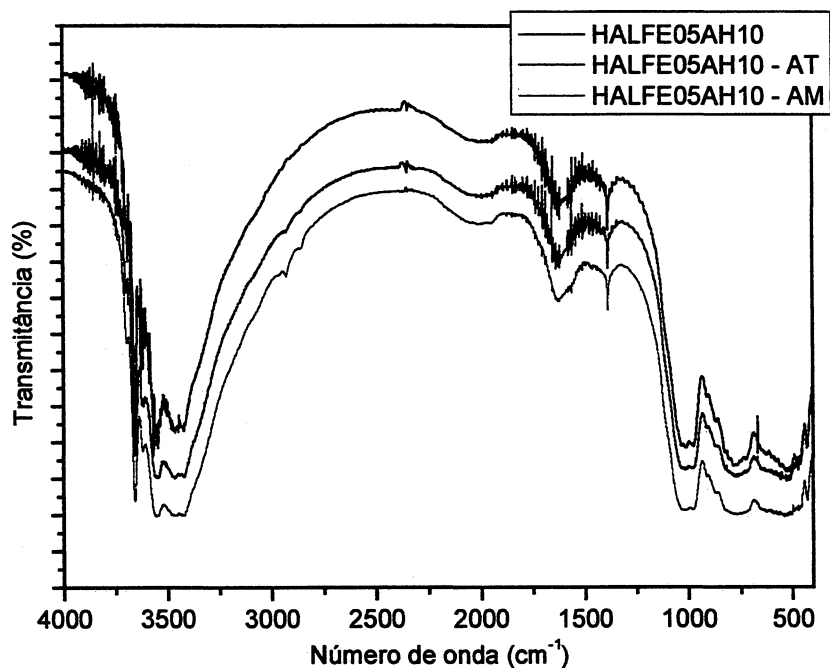
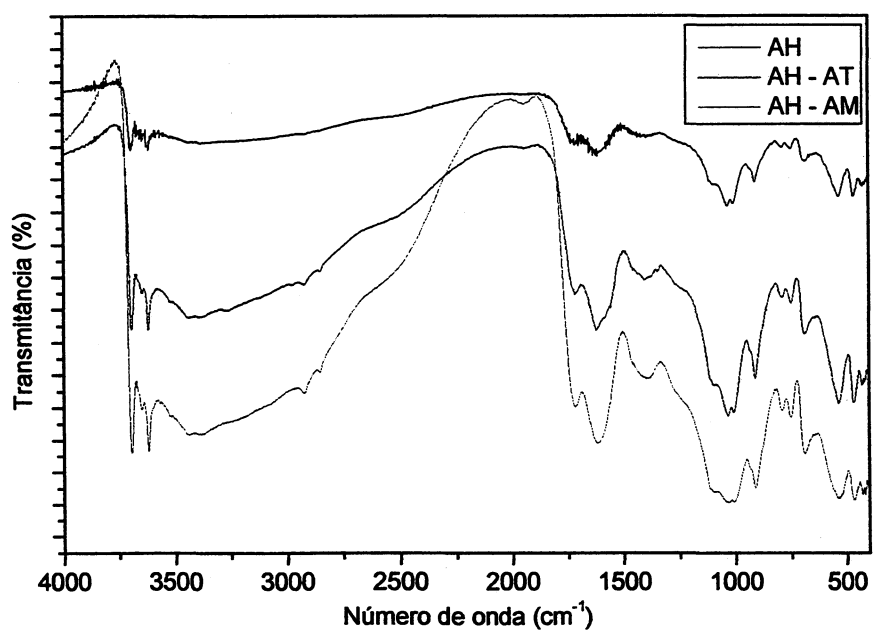


FIGURA 31 - Espectros no FTIR do AH e das amostras AH com atrazina (AH - AT) e com ametrin (AH - AM)

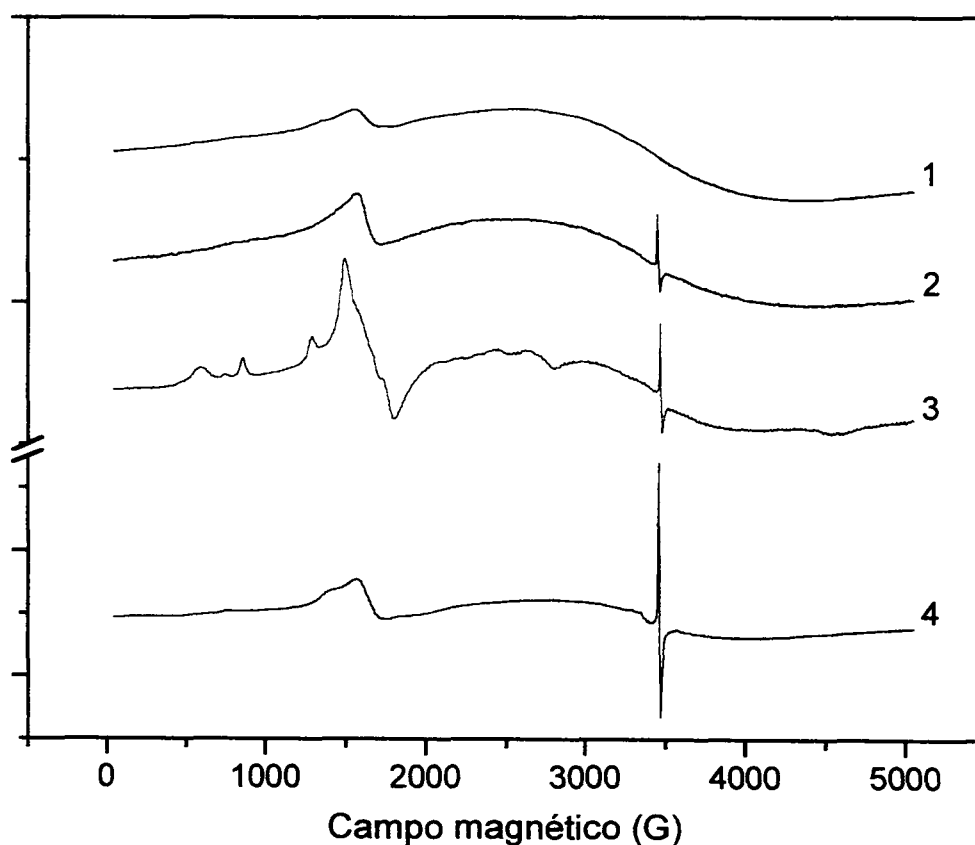


IV.2.3 – Espectroscopia de EPR

Os espectros obtidos por EPR dos modelos preparados e do AH são apresentados na Figura 32, com exceção do modelo HAL que não apresenta constituinte paramagnético em sua estrutura. Os modelos com AH apresentaram sinal característico do radical livre orgânico, do tipo semi-quinona.

Todos os espectros apresentaram linhas características de íons Fe^{3+} , sendo que o modelo HALFE05AH10 (0,5 % de Fe) apresentou um número maior de sítios com diferentes simetrias para Fe^{3+} , identificados pelos diferentes valores de g (GOODMAN e HALL, 1994).

FIGURA 32 – Espectros de EPR dos modelos preparados em campo magnético de 5000 G em primeira derivada



NOTA: 1 - HALFE1, 2 - HALFE1AH10, 3 - HALFE05AH10 e 4 - AH

Os dados obtidos a partir dos espectros da Figura 32 e das amostras tratadas com os herbicidas são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1 – Parâmetros de EPR dos modelos de solos, do AH e das amostras tratadas com os atrazina e ametrin

AMOSTRAS	g		$\Delta H_{pp}(G)$		Nº spins g ⁻¹
	Fe	RLO	Fe	RLO	
HAL	ND	ND	ND	ND	ND
HAL – AT	ND	ND	ND	ND	ND
HAL – AM	ND	ND	ND	ND	ND
HALFE1	2,01; 3,86; 4,3; 5,0; 9,0	ND	1850	ND	ND
HALFE1 – AT	2,08; 3,86; 4,3; 5,0; 8,5	ND	1890	ND	ND
HALFE1 – AM	2,01; 3,85; 4,2; 5,0; 8,6	ND	1855	ND	ND
HALFE1AH10	2,04; 4,3; 9,0	2,0057	1890	4,07	1,83 e16
HALFE1AH10 – AT	2,00; 4,3; 9,0	2,0057	1820	4,15	3,14 e16
HALFE1AH10 – AM	2,00; 4,3; 9,0	2,0056	1820	4,15	3,93 e16
HALFE05AH10	1,5; 2,00; 2,5; 2,8; 3,0; 3,2; 3,9; 4,0; 4,3; 4,5; 5,3; 8,0; 9,0; 11,0	2,0057	1130	3,67	1,96 e16
HALFE05AH10 – AT	1,5; 2,00; 2,5; 2,8; 3,0; 3,2; 3,9; 4,0; 4,3; 4,5; 5,3; 8,0; 9,0; 11,0	2,0057	1084	3,67	1,80 e16
HALFE05AH10 – AM	1,5; 2,00; 2,5; 2,8; 3,0; 3,2; 3,9; 4,0; 4,3; 4,5; 5,3; 8,0; 9,0; 11,0	2,0057	1084	3,86	2,19 e16
AH	2,04; 3,6; 4,3; 5,0; 9,0	2,0054	1270	3,64	1,45 e17
AH – H ₂ O	2,00; 3,6; 4,2; 4,8; 8,6	2,0055	1261	4,08	2,82 e17
AH – AT	2,00; 3,7; 4,2; 4,8; 8,6	2,0055	1243	4,08	2,76 e17
AH – AM	2,00; 3,7; 4,2; 4,8; 8,7	2,0055	1270	4,17	3,02 e17

NOTA: Fe = Ferro; RLO = Radical livre orgânico; g = Fator g; $\Delta H_{pp}(G)$ = Largura de linha medida em gauss; Nº spins g⁻¹ = Número de spins por grama de amostra; ND = Não detectado.

Os resultados mostraram que não houve modificação dos espectros de EPR devido à possíveis interações entre o modelo HAL e os herbicidas. Concluiu-se que os íons Al³⁺ ou OH⁻ da estrutura não têm participação direta na transformação química de AT ou AM.

Com relação aos espectros das amostras HALFE1, HALFE1 - AT e HALFE1 - AM (Figura 33), ocorreram modificações nas intensidades das linhas com g = 4,3 e g = 5,0. A relação das intensidades (4,3/5,0) diminui na ordem HALFE1 ≈ HALFE1 - AT > HALFE1 - AM. Nestas amostras não foram detectados sinais de EPR de possíveis radicais livres formados pela interação com os herbicidas. No entanto, nas amostras com AH, quando foi possível medir o teor de radicais livres orgânicos, verificou-se aumento dos valores dos mesmos nesta mesma ordem. Havendo

formação de radicais livres a partir dos herbicidas, estes seriam estabilizados pela presença do AH, uma vez que a matéria orgânica do solo desempenha esta função.

FIGURA 33 – Espectros de EPR das amostras HALFE1, HALFE1 - AT e HALFE1 - AM em 5000 G e em primeira derivada

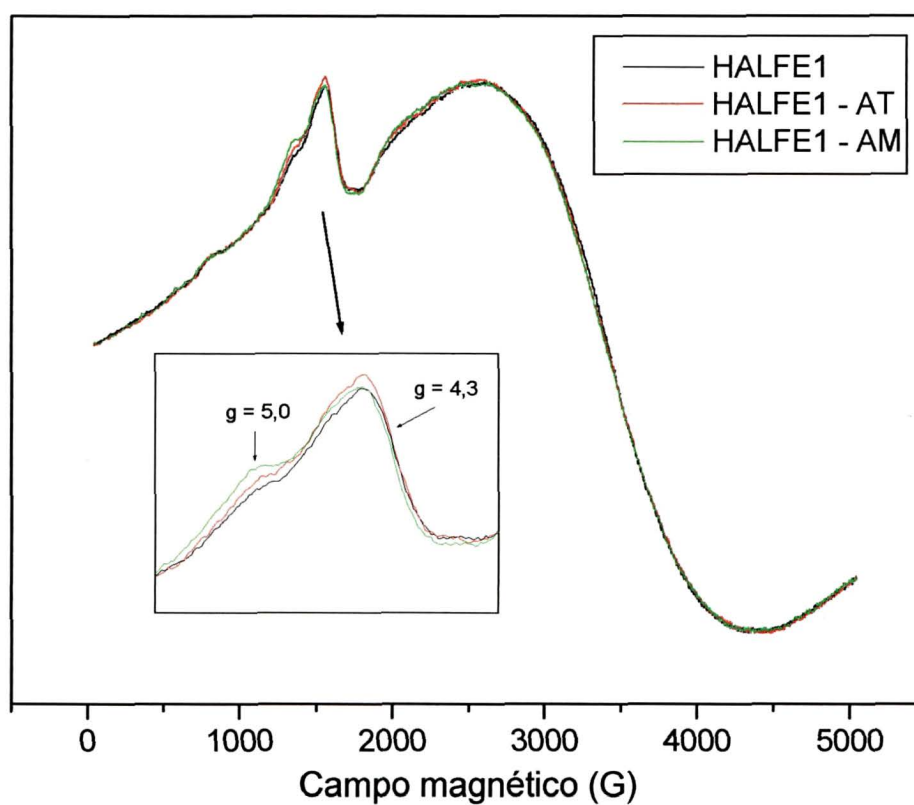
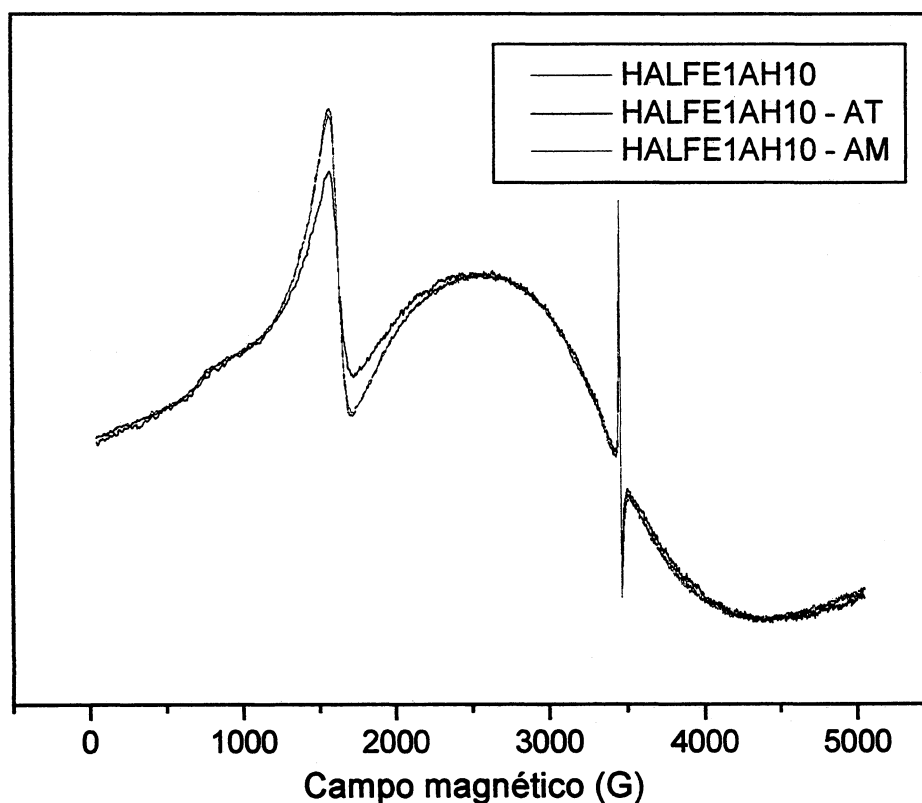


FIGURA 34 - Espectros de EPR das amostras HALFE1AH10, HALFE1AH10 - AT e HALFE1AH10 - AM em 5000 G e em primeira derivada



As presenças dos herbicidas AT e AM nas amostras HALFE1AH10 - AT e HALFE1AH10 - AM fizeram diminuir o valor g da linha larga de Fe^{3+} de 2,04 para 2,00, a largura desta mesma linha de 1890 G para 1820 G, e aumentar a largura da linha do radical livre orgânico de 4,07 G para 4,15 G (Tabela 1). Os espectros referentes à estas amostras são mostrados na Figura 34.

Os valores da Tabela 1, indicam que os herbicidas atrazina e ametrin causaram na amostra HALFE05AH10 diminuição da largura de linha referente à interação ferromagnética com $g = 2,0$, de 1130 para 1084. O herbicida ametrin aumentou a largura de linha do radical livre orgânico (RLO) e N° de spins g^{-1} deste. Estes espectros podem ser vistos na Figura 35, onde se observa ainda, a diminuição da intensidade da linha em $g = 4,3$.

FIGURA 35 - Espectros de EPR das amostras HALFE05AH10, HALFE05AH10 - AT e HALFE05AH10 - AM em 5000 G, em primeira derivada com inserção dos mesmos em segunda derivada, na faixa de 500 a 2000 G (a)

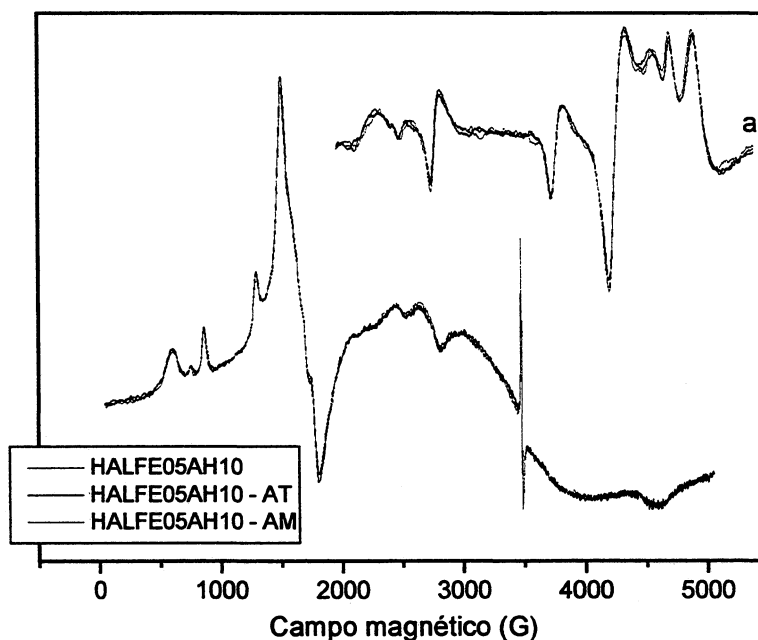
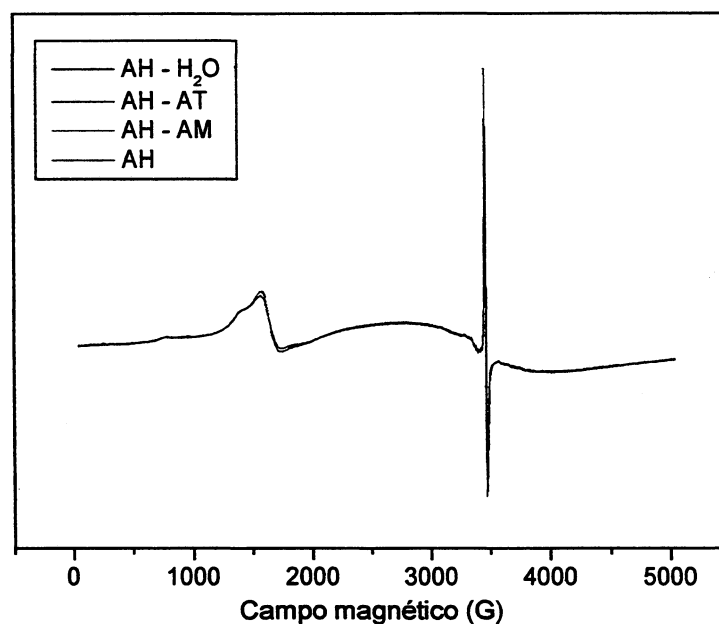


FIGURA 36 - Espectros de EPR das amostras AH, AH - H₂O, AH - AT e AH - AM em 5000 G e em primeira derivada



Na Figura 36 pode-se observar os espectros do AH puro e tratado com os herbicidas (água como controle). Ocorre o aumento de intensidade da linha de $g = 2,0055$, atribuída à presença do RLO, quando o AH é tratado, concordando com o aumento da largura de linha e dos valores de spins g^{-1} do RLO destas amostras (Tabela 1).

IV.3 – CONCLUSÕES

As diferenças observadas neste capítulo indicam que, como os dois herbicidas estudados têm estruturas moleculares semelhantes, diferindo apenas num dos grupos substituintes do anel s-triazina, com a atrazina apresentando um átomo de cloro e o ametrin um grupo tiometil (Figura 1, capítulo I), sugere-se que esta diferença estrutural promova maior degradação do ametrin, em comparação com a atrazina, nos solos.

CAPÍTULO V – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MODELOS DE SOLOS E SUAS RESPOSTAS À INTERAÇÃO COM O HERBICIDA ATRAZINA EM FORMULAÇÃO COMERCIAL

V.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os modelos de solos preparados para estudo neste capítulo foram, hidróxido de alumínio (HAL), como controle; hidróxido de alumínio com 0,5 % de ferro (HALFE05) e com 1 % de ferro (HALFE1); hidróxido de alumínio com 0,5 % de ferro e 5 % de ácido húmico (HALFE05AH5), com 0,5 % de ferro e 10 % de ácido húmico (HALFE05AH10), com 1,0 % de ferro e 5 % de ácido húmico (HALFE1AH5), e com 1,0 % de ferro e 10 % de ácido húmico (HALFE1AH10).

Para a preparação e caracterização dos modelos utilizou-se a metodologia descrita no capítulo anterior.

O herbicida atrazina, em formulação comercial, foi diluído a uma concentração de 5 g L⁻¹. Para as reações, foram adicionados 11,5 mL de água destilada e deionizada e 1 mL de solução preparada do herbicida (0,01 mol L⁻¹) a 125 mg de cada modelo de solo. Após 24 horas sob agitação, protegidas da luz, as amostras foram centrifugadas, colocadas em placa de Petry e secas na temperatura ambiente.

Os produtos dos tratamentos dos modelos de solos com a atrazina foram caracterizados por FTIR e por EPR como descrito no capítulo anterior.

Para melhor comparação fez-se a normalização dos espectros obtidos como descrito no capítulo II.

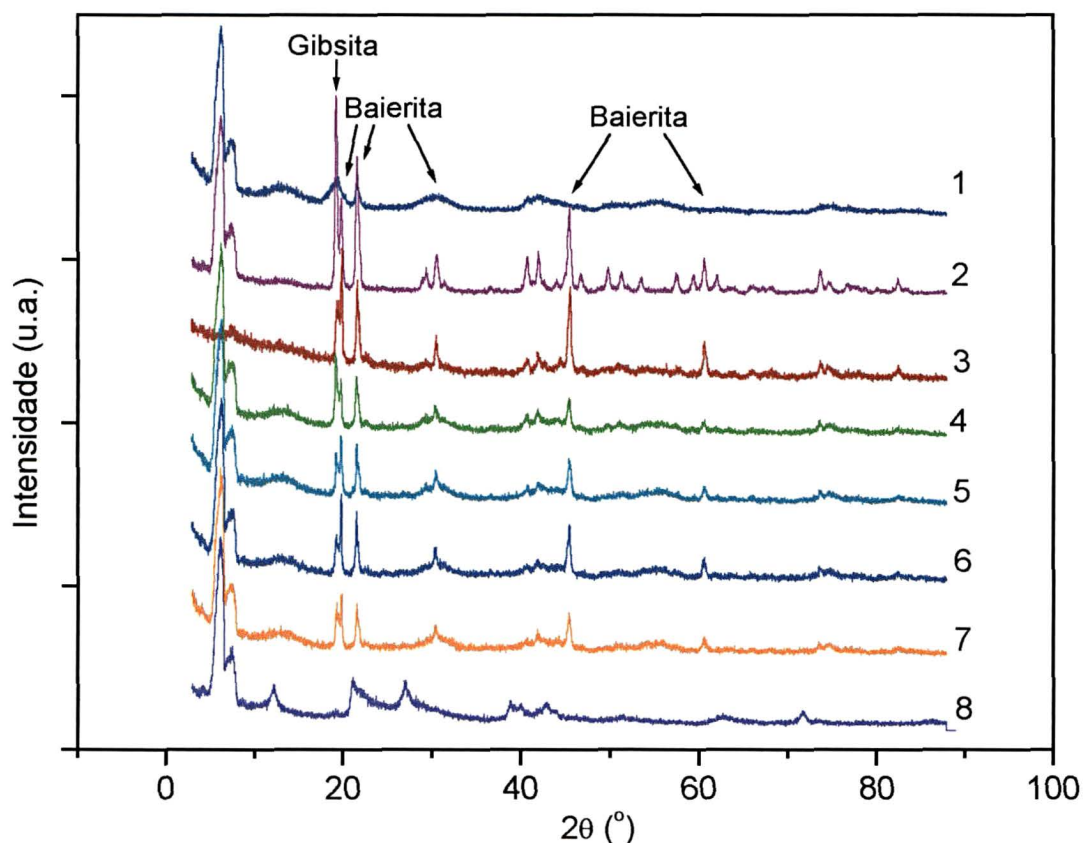
V.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.2.1 – Análise de Difração de Raio-X

Os difratogramas de raio-x de pó dos modelos de solos são apresentados na Figura 37. Nestes, identificaram-se picos de difração característicos dos minerais gibsita e baierita, com menor intensidade para o modelo HAL que mostrou ter

espécies menos cristalinas em sua estrutura. O pico de difração característico da gibsita (Figura 37) nos modelos HALFE05 e HALFE05AH5 apresentou maior intensidade em relação aos da baierita.

FIGURA 37 – Difratomogramas de Raio-X de pó dos modelos de solos



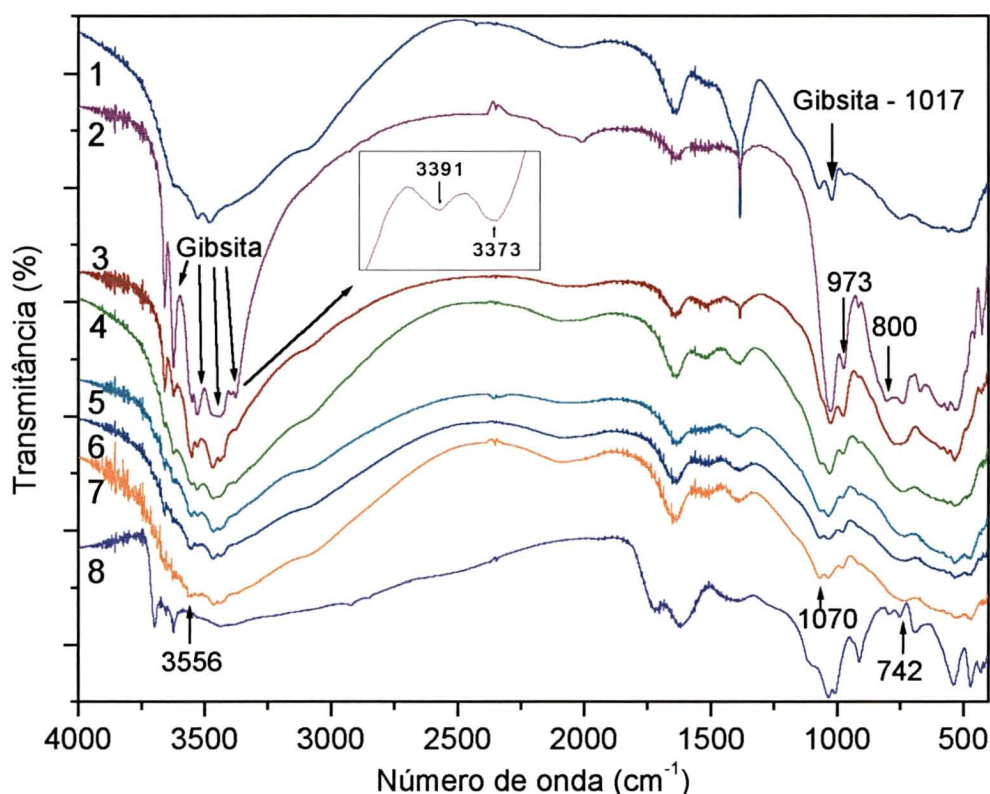
NOTA: 1 – HAL, 2 - HALFE05, 3 – HALFE1, 4 – HALFE05AH5, 5 – HALFE05AH10, 6 – HALFE1AH5, 7 – HALFE1AH10 e do 8 – AH

V.2.2 – Espectroscopia no FTIR

Na Figura 38 são mostrados os espectros obtidos no FTIR dos modelos de solos e do AH. As bandas características dos minerais gibsita (3620 , 3527 , 3464 , 3380 e 1017 cm^{-1}) (RUSSELL e FRASER, 1994; HSU, 1989) e baierita (3651 cm^{-1}) são observadas em todos os espectros, com exceção do AH, concordando com os difratogramas de raio-x (Figura 37). O modelo HALFE05 apresentou as bandas em 3391 e 3373 cm^{-1} (quadro ampliado da figura) que indica presença de gibsita de alta

cristalinidade (RUSSELL e FRASER, 1994), o que não foi identificado para o modelo HALFE1.

FIGURA 38 – Espectros no FTIR dos modelos de solos



NOTA: 1 – HAL, 2 – HALFE05, 3 – HALFE1, 4 – HALFE05AH5, 5 – HALFE05AH10, 6 – HALFE1AH5, 7 – HALFE1AH10 e do 8 – AH

Todos os modelos, com exceção de HALFE05 e HALFE1, apresentaram uma banda larga na região de 3000 a 3630 cm^{-1} , tornando difícil a identificação de outras bandas, devido à presença de água em espaços interlamelares. Estes também apresentaram banda típica em 1635 cm^{-1} , de deformação angular da água (SILVERSTEIN, 1979). Nos difratogramas de raio-x, esta característica é indicada pelo alargamento de vários picos de difração, mostrando menor cristalinidade dos modelos.

A banda de absorção em 1385 cm^{-1} é proveniente da deformação axial assimétrica de compostos do grupo NO_3^- (SILVERSTEIN et al., 1979), que pode ser atribuída ao resíduo dos nitratos utilizados na preparação dos modelos.

Nos espectros dos modelos observam-se ainda duas bandas em 1070 e 742 cm^{-1} , características do mineral oxihidróxido de alumínio, denominado boemita (RUSSELL e FRASER, 1994).

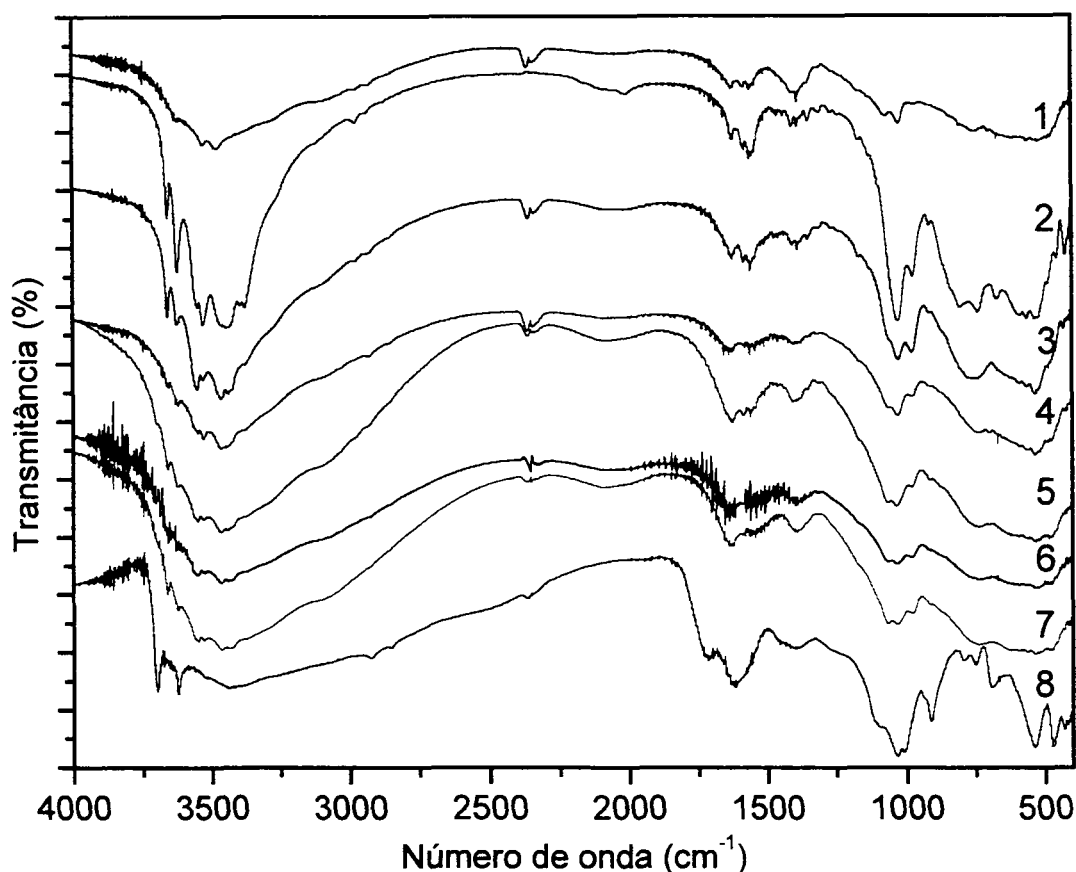
A banda em 973 cm^{-1} pode ser atribuída ao mineral ferrihidrita, óxido de ferro hidratado e pobremente ordenado. A intensidade desta em relação à banda da gibsita (1017 cm^{-1}) aumenta nos modelos com AH, ou seja, em presença de matéria orgânica forma-se maior quantidade de ferrihidrita (HSU, 1989). Ainda assim, pode também ser atribuída à gibsita, pois continuaria, como no capítulo anterior, justificando a presença, mesmo fraca, desta banda no espectro do modelo HAL.

Observaram-se duas bandas, em 800 e 3556 cm^{-1} , de maior intensidade para o espectro do modelo HALFE05, atribuída a grupamentos $\text{Fe}^{3+}\text{OFe}^{3+}\text{OH}$ (RUSSELL e FRASER, 1994), indicando a formação de estruturas octaédricas de Fe na síntese destes modelos.

O espectro do AH já foi caracterizado no capítulo anterior, lembrando-se a presença de bandas típicas do mineral caulinita.

Estes modelos de solos tratados com atrazina em formulação comercial, apresentaram os espectros no FTIR mostrados na Figura 39. Os espectros das amostras HAL e HALFE05 apresentaram a banda em 1385 cm^{-1} , referente à presença de nitratos, com menor intensidade. Observam-se também, as bandas em 2970 e 2930 cm^{-1} (deformação axial de ligações C-H de grupos alifáticos) e em 1556 cm^{-1} (C=N de aromáticos) que podem ser atribuídas a resíduos do herbicida coexistindo com a amostra.

FIGURA 39 – Espectros no FTIR dos modelos de solos.

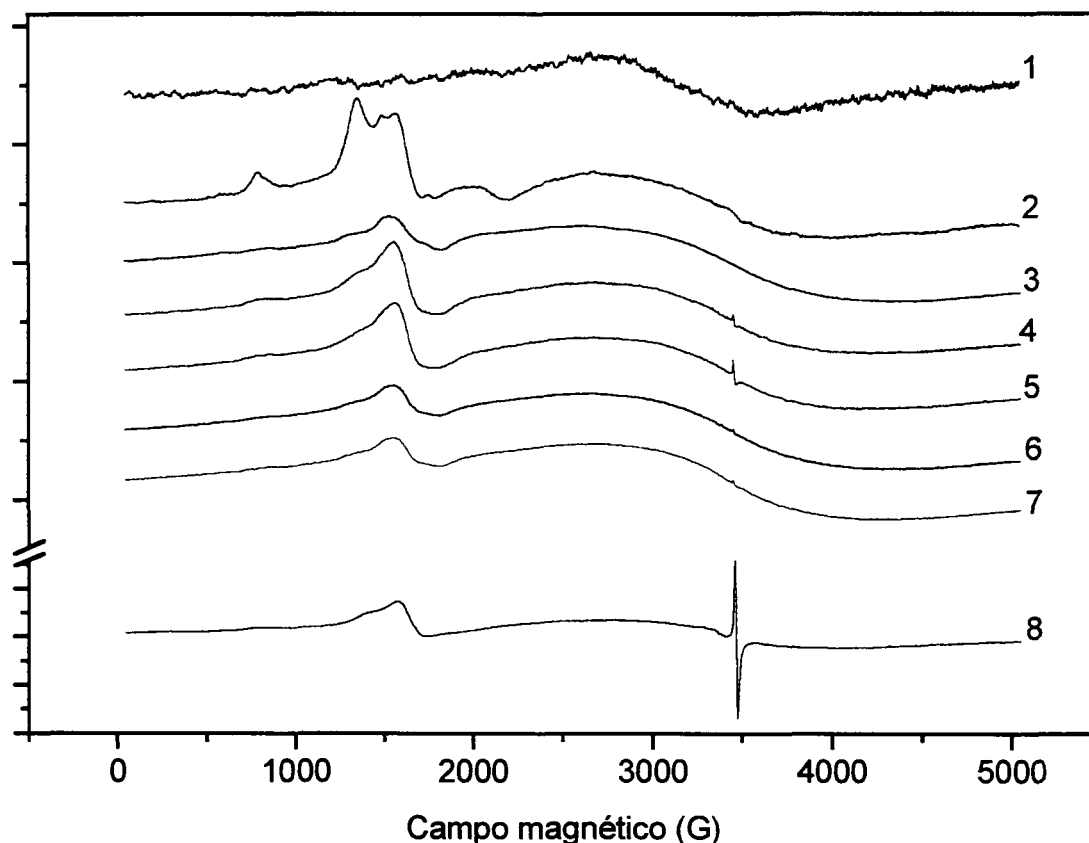


NOTA: 1 – HAL, 2 – HALFE05, 3 – HALFE1, 4 – HALFE05AH5, 5 – HALFE05AH10, 6 – HALFE1AH5, 7 – HALFE1AH10 e do 8 – AH tratados com atrazina

V.2.3 – Espectroscopia de EPR

A Figura 40 apresenta os espectros de EPR, registrados na faixa de 5000 G em primeira derivada, dos modelos de solos. Nestes espectros são observadas quatro importantes linhas na região de campo magnético até 2000 G, com valores de g igual a 9,0, 5,0, 4,3 e 3,5, encontradas em caulinita de alta cristalinidade e atribuídas às absorções para íons Fe^{3+} , em dois distintos sítios de simetria, como descrito no capítulo II.

FIGURA 40 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada dos modelos de solos.



NOTA: 1 – HAL, 2 - HALFE05, 3 – HALFE1, 4 – HALFE05AH5, 5 – HALFE05AH10, 6 – HALFE1AH5, 7 – HALFE1AH10 e do 8 – AH

O espectro da amostra HAL não apresentou as linhas para os sítios I e II de Fe, entretanto apresentou a linha de interação ferromagnética em $g = 2,08$ com largura de linha de 924 G (Tabela 2), indicando a presença de íons ferro concentrados em domínios nanométricos (BALAN et al., 2000). Uma vez que, na preparação do modelo HAL não se usou soluções com nitrato de ferro, a ocorrência do sinal ferromagnético pode ser atribuída à impureza de ferro (0,002%) contida no nitrato de alumínio.

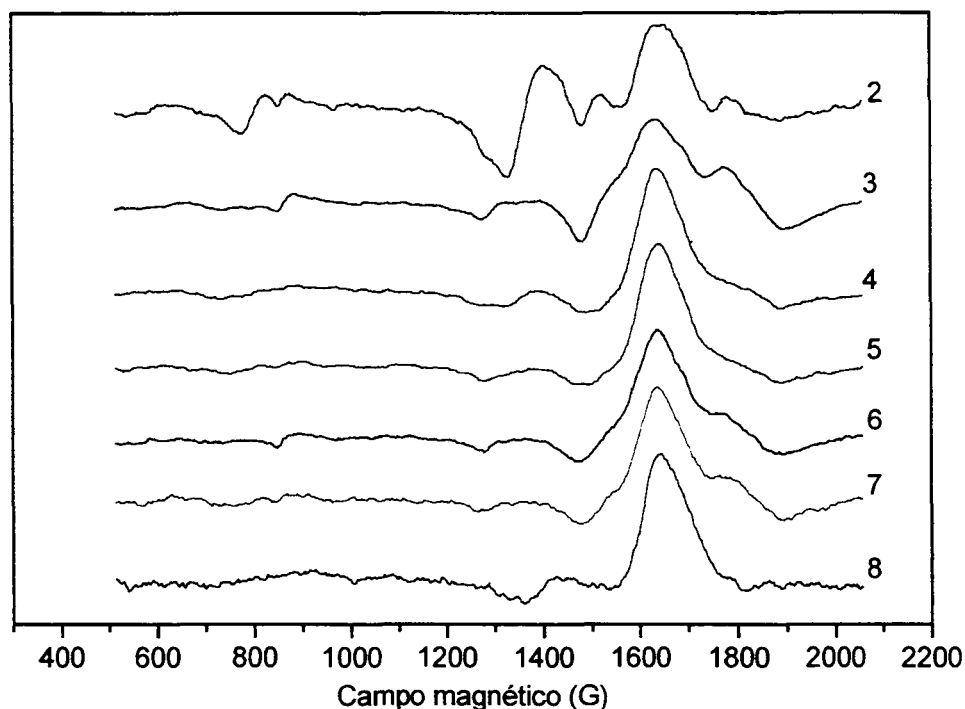
Esta linha de interação ferromagnética com $g \sim 2$, apresenta valores de largura de linha diferentes para os modelos, que tende a aumentar com a adição de ferro na preparação dos mesmos (1544 para 1700 G, e 1544 para 1608 G). Por sua

vez, este aumento é inibido quando aumenta a concentração de AH (1544 para 1544 G, e 1700 para 1608 G).

Nos modelos preparados com AH, observa-se a linha fina referente ao sinal do radical livre orgânico (RLO) em $g \sim 2,0057$. A intensidade desta para o modelo HALFE05AH10 é maior do que para HALFE05AH5, enquanto que para os modelos HALFE1AH5 e HALFE1AH10, as intensidades são iguais, concordando com seus valores de spins g^{-1} (Tabela 2 – RLO 2). Os valores para largura da linha de ferro (Tabela 2 - ΔH_{pp}) são maiores nos modelos HALFE1AH5 e HALFE1AH10 do que os valores de HALFE05AH5 e HALFE05AH10. O íon Fe^{3+} em concentração até 0,5 % não interfere no teor de RLO quando se eleva a concentração de AH de 5 para 10 %. Na concentração de 1 % de Fe^{3+} , no entanto, não se observa o aumento do teor de RLO quando se dobra a concentração de AH, também de 5 para 10 %. O nível mais alto do teor do íon paramagnético, não permite o aumento do teor de RLO (NOVOTNY e MARTIN-NETO, 2000).

O espectro do modelo HALFE05 apresentou melhor cristalinidade (GAITE et al., 1997; BALAN, 1999), o que confirma os dados do RXD e do FTIR. Além dos sítios I ($g = 4,3$) e II ($g = 7,9; 5,1$ e $3,8$) para Fe^{3+} , distingui-se outro conjunto de valores de g ($11,0; 8,7; 4,6$ e $3,3$) (Tabela 2) que poderiam contribuir como sinal anisotrópico de Fe^{3+} em outro sítio de simetria. GAITE et al. (1997), considerando a linha de $g = 9$ referente à transição 1Y, $g = 5,0$ à 3Z, $g = 3,8$ à 3X e $g = 3,5$ à 3Y, citam que a linha referente à transição 3Y é observada somente em caulinitas excepcionalmente bem cristalizadas, e que a linha em 3X muitas vezes é larga e mascarada pela linha do sítio I de Fe^{3+} . O conjunto destas linhas, com os valores de g indicados na Tabela 1, é observado com melhor resolução, apesar da pior relação sinal/ruído, nos espectros registrados em segunda derivada, em campo magnético baixo, apresentados na figura 41.

FIGURA 41 – Espectros de EPR na faixa de 500 a 2050 G em segunda derivada dos modelos de solos.

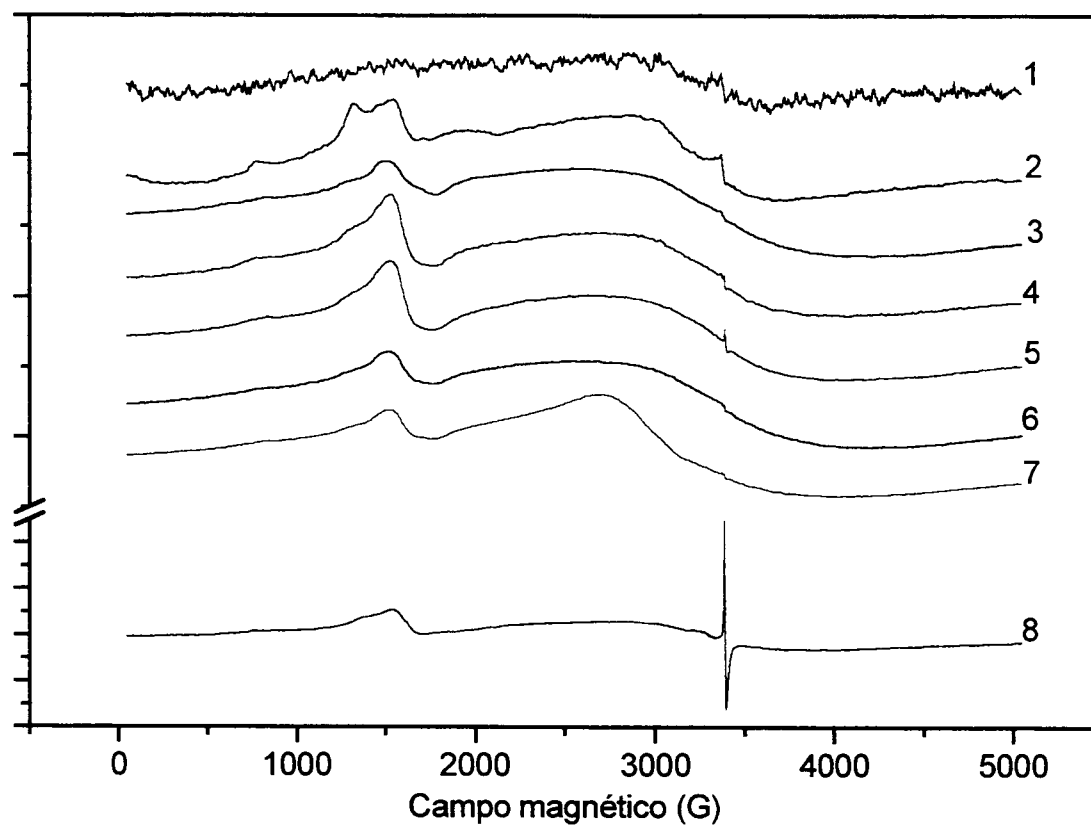


NOTA: 2 - HALFE05, 3 - HALFE1, 4 - HALFE05AH5, 5 - HALFE05AH10, 6 - HALFE1AH5, 7 - HALFE1AH10 e do 8 - AH

A figura 42 apresenta os espectros dos modelos tratados com o herbicida atrazina, registrados em 5000 G e primeira derivada. Em todos estes, a atrazina diminuiu a largura de linha da interação ferromagnética e aumentou a intensidade do sinal característico do RLO, a linha fina em campo magnético alto (~ 3500 G). Os valores obtidos destes espectros são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

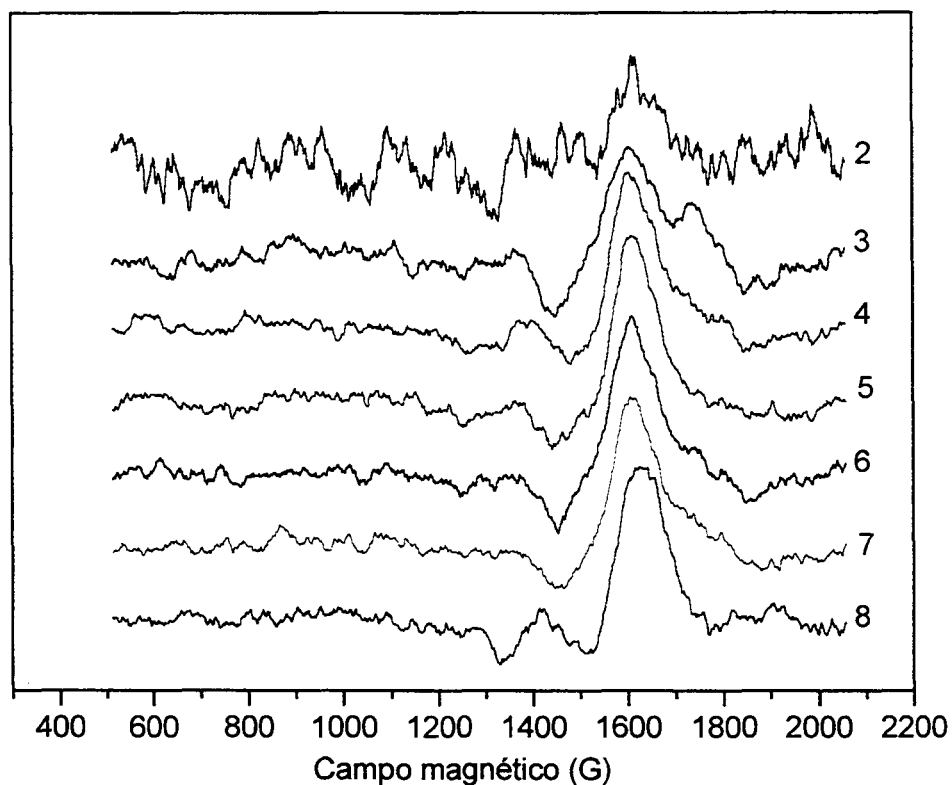
Os espectros na região de campo magnético baixo, até 2050 G, apresentados na Figura 43, mostram o efeito da atrazina sobre as linhas dos sítios I e II de Fe^{3+} com melhor resolução. Os espectros são prejudicados por apresentarem relação sinal/ruído menor. Integrando-se os mesmos, pode-se observar uma ligeira diminuição da intensidade da linha de $g = 5,0$.

FIGURA 42 – Espectros de EPR em 5000 G e primeira derivada dos modelos de solos.



NOTA: 1 – HAL, 2 - HALFE05, 3 – HALFE1, 4 – HALFE05AH5, 5 – HALFE05AH10, 6 – HALFE1AH5, 7 – HALFE1AH10 e do 8 – AH tratados com atrazina

FIGURA 43 – Espectros de EPR na faixa de 500 a 2050 G em segunda derivada dos modelos de solos.



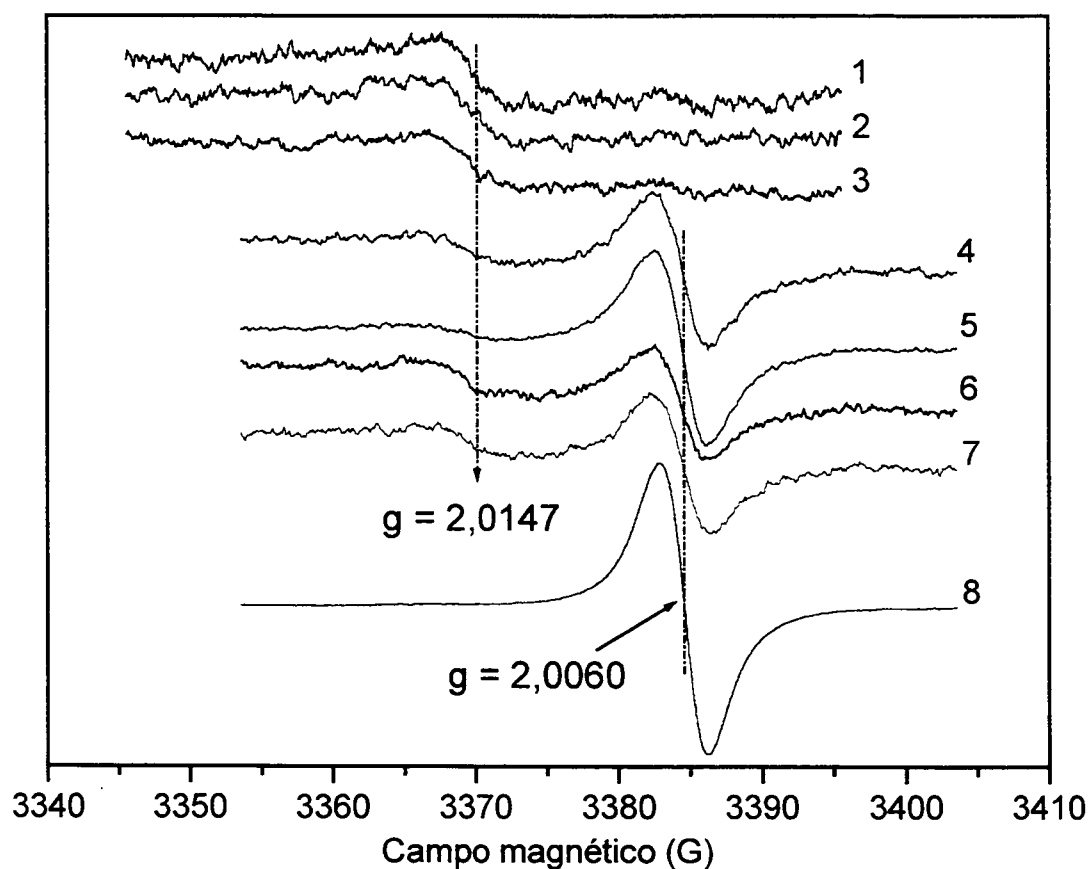
NOTA: 2 - HALFE05, 3 - HALFE1, 4 - HALFE05AH5, 5 - HALFE05AH10, 6 - HALFE1AH5, 7 - HALFE1AH10 e do 8 - AH tratados com atrazina.

Os espectros dos modelos tratados com atrazina, registrados na faixa de 50 G com $g \sim 2$ (Figura 44), além da linha com $g = 2,0060$, já contida nos espectros dos modelos com AH sem tratamento (RLO 2), mostraram outra linha com $g = 2,0147$ e com largura de linha maior que 5 G (RLO 1). O radical livre, quando ligado à metal, apresenta largura de linha e valores de g maiores que os ligados a orgânicos. Isto sugere a formação de radical livre nas vizinhanças de íons ferro a partir da reação com o herbicida.

Analisando a Tabela 3, observa-se que o tratamento com a atrazina aumentou os valores de spin. g^{-1} das amostras com AH, com exceção para a amostra HALFE05AH10-AT. Os valores para o radical livre, formado pelo tratamento com atrazina (RLO 1), mostrou uma tendência a aumentar com a concentração de

ferro nos modelos sem o AH. Nos modelos com AH, observa-se uma correlação entre os valores dos dois RLO para cada modelo.

FIGURA 44 – Espectros de EPR em 50 G ($g \sim 2$) e primeira derivada dos modelos de solos.



NOTA: 1 – HAL, 2 – HALFE05, 3 – HALFE1, 4 – HALFE05AH5, 5 – HALFE05AH10, 6 – HALFE1AH5, 7 – HALFE1AH10 e do 8 – AH tratados com atrazina

TABELA 2 – Parâmetros de EPR para o íon Ferro dos modelos de solos, do AH e destes tratados com atrazina

AMOSTRAS	Fe	
	G	ΔH_{pp} (G)
HAL	2,8	924
HAL – AT	2,8	750
HALFE05	11,0; 8,7; 7,9; 5,1; 4,6; 4,3; 3,8; 3,3; 2,00	1286
HALFE05 – AT	9,0; 5,1; 4,6; 4,2; 3,9; 3,2; 2,2; 2,00	955
HALFE1	11,0; 8,0; 5,3; 4,2; 3,8; 2,00	1764
HALFE1 – AT	8,0; 5,2; 4,3; 3,9; 3,3; 2,1; 2,00	1663
HALFE05AH5	9,0; 5,0; 4,2; 2,00	1544
HALFE05AH5 – AT	11,0; 7,8; 5,0; 4,2; 2,2; 2,00	1415
HALFE05AH10	8,0; 5,0; 4,2; 2,00	1544
HALFE05AH10 – AT	8,0; 5,0; 4,2; 3,9; 2,00	1397
HALFE1AH5	8,0; 5,0; 4,2; 3,9; 2,00	1700
HALFE1AH5 – AT	5,0; 4,2; 3,8; 2,1; 2,00	1617
HALFE1AH10	8,0; 5,0; 4,2; 3,8; 2,00	1608
HALFE1AH10 – AT	8,0; 5,1; 4,2; 2,3; 2,2; 2,00	1351
AH	8,6; 4,8; 4,2; 3,6; 2,00	1261
AH – AT	8,7; 4,8; 4,2; 3,6; 2,2; 2,00	1240

NOTA: Fe = Ferro; g = Fator g; ΔH_{pp} (G) = Largura de linha medida em gauss; ND = Não detectado.

TABELA 3 – Parâmetros de EPR para Radical Livre Orgânico dos modelos de solos, do AH e destes tratados com atrazina

AMOSTRAS	RLO 1			RLO 2		
	g	ΔH_{pp} (G)	Nº spins g ⁻¹	g	ΔH_{pp} (G)	Nº spins g ⁻¹
HAL	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HAL – AT	2,0147	4,87	3,26 e16	ND	ND	ND
HALFE05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HALFE05 – AT	2,0147	5,15	2,90 e16	ND	ND	ND
HALFE1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HALFE1 – AT	2,0147	6,34	6,28 e16	ND	ND	ND
HALFE05AH5	ND	ND	ND	2,0057	4,13	4,64 e15
HALFE05AH5 – AT	2,0147	6,80	9,09 e15	2,0060	3,95	9,01 e15
HALFE05AH10	ND	ND	ND	2,0057	4,23	1,03 e16
HALFE05AH10 – AT	2,0147	5,15	2,92 e15	2,0060	3,68	1,40 e16
HALFE1AH5	ND	ND	ND	2,0056	4,32	6,25 e15
HALFE1AH5 – AT	2,0148	5,15	4,05 e15	2,0060	3,77	1,40 e16
HALFE1AH10	ND	ND	ND	2,0056	3,86	5,23 e15
HALFE1AH10 – AT	2,0148	5,15	1,08 e16	2,0060	4,32	1,25 e16
AH	ND	ND	ND	2,0055	4,08	2,82 e17
AH – AT	ND	ND	ND	2,0059	3,40	2,39 e16

NOTA: RLO = Radical livre orgânico; g = Fator g; ΔH_{pp} (G) = Largura de linha medida em gauss; N^o spins g⁻¹ = Número de spins por grama de amostra; ND = Não detectado.

V.3 – CONCLUSÕES

O modelo obtido com melhor estrutura, caracterizada na análise de XRD, FTIR e EPR foi preparado com concentração de 0,5 % de ferro sem a presença de AH.

O nível mais alto do teor do íon paramagnético Fe^{3+} não permite o aumento do teor de RLO nos modelos preparados.

A detecção de radical livre nos modelos, tratados com o herbicida atrazina em formulação comercial, estimula a pesquisa sobre os mecanismos de interação do herbicida com o solo.

CONCLUSÕES GERAIS

As metodologias aplicadas para a caracterização da caulinita e das espécies modelos se apresentaram adequadas para estudos futuros da interação de compostos orgânicos, como herbicidas, com a fase inorgânica dos solos.

Os resultados obtidos no capítulo V podem ser um indicativo de que os mecanismos de interação do herbicida com o solo ocorram envolvendo espécies químicas radicalares, o que justificaria a degradação mais efetiva dos herbicidas do tipo s-triazinas nos solos tropicais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASA, R. J. Powder lines shape in electron paramagnetic resonance spectra of high-spin ferric complexes. **Journal of chemical physics**, v. 52, p. 3919-3930, 1970.

ALLARD, T.; MULLER, J. P.; DRAN, J. C.; MENAGER, M. T. Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites – alpha-dosimetry with ion-beam irradiation. **Physics and chemistry of minerals**, v. 21, p. 85-96, 1994.

BALAN, E.; ALLARD, T.; BOIZOT, B.; MORIN, G.; MULLER, J.P. Quantitative measurement of paramagnetic Fe^{3+} in kaolinite. **Clays and clay minerals**, v. 48, n. 4, p. 439-445, 2000.

BALAN, E.; ALLARD, T.; BOIZOT, B.; MORIN, G.; MULLER, J. P. Structural Fe^{3+} in natural kaolinites: New insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies. **Clays and clay minerals**, v. 47, p. 5, p. 605-616, oct, 1999.

CHENEY, M. A., SHIN, J.Y., CROWLEY, D. E., ALVEY, S., MALENGREAU, N. and SPOSITO, G. Atrazine dealkylation on a manganese oxide surface. **Colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects**, v. 137, n. 1-3, p. 267-273, jun 15, 1998.

CLOZEL, B.; ALLARD, T.; MULLER, J.P. Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. **Clays and clay minerals**, v. 42, p. 657-666, 1994.

DELINEAU, T.; ALLARD, T.; MULLER, J. P.; BARRES, O.; YVON, J.; CASES, J. M. Ftir reflectance vs epr studies of structural iron in kaolinites. **Clays and clay minerals**, p. 42, n. 3, p. 308-320, jun, 1994.

GAITE, J.M.; ERMAKOFF, P.; ALLARD, T.; MULLER, J. P.; Paramagnetic Fe^{3+} : A sensitive probe for disorder in kaolinite. **Clays and clay minerals**, v. 45, n. 4, p. 496-505, 1997.

GAMBLE, D. S.; ISMAILY, L. A. Atrazine in mineral soil - the analytical-chemistry of speciation. **Canadian journal of chemistry-revue canadienne de chimie**, v. 70, n. 6, p. 1590-1596, jun, 1992.

GARDOLINSKI, J. E.; PERALTA-ZAMORA P.; WYPYCH, F. Preparation and characterization of a kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone intercalation compound. **Journal of colloid and interface science**. v. 211, n. 1, p. 137-141 mar, 1999.

GIANNONI, R. A.; LOMBARDI, K. C.; BUDZIAK, C. R.; NOVOTNY, E. H.; ANJOS, A; MANGRICH, A. S. and VUGMAN, N. V. Characterization of clay minerals of two tropical soils and study of their interaction with the herbicide atrazine (dados não publicados), 2000.

GOODMAN, B. A.; e HALL, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: .WILSON, J.M.; CHAPMAN & HALL. **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London, 1994. p. 173-225.

GUIMARÃES, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. and WYPYCH, F. Covalent Grafting of Phenylphosphonate Groups onto the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite. **Journal of colloid and interface science**, v. 206, p. 281-287, 1998.

HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison, Wisconsin, USA, 1989. p.331 – 371.

KODAMA, H.; SCHNITZER, M. Effect of fulvic-acid on crystallization of Fe(III) oxides. **Geoderma**, v. 19, n. 4, p. 279-291, 1977.

KUKKADAPU, R. K. and KEVAN, L., Synthesis and electron-spin resonance studies of copper-doped alumina-pillared montmorillonite clay. **J. phys. chem.**, v. 92, n. 21, p. 6073-6078, oct, 1988.

LAIRD, D. A.; YEN, P.Y.; KOSKINEN, W. C.; STEINHEIMER, T. R.; DOWDY, R. H. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 6, p. 1054-1061, jun, 1994.

LOMBARDI, K. C; GUIMARÃES, J. L.; MANGRICH, A. S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. Characterization of the PP-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. **Journal of the Brazilian Chemical Society** (a ser submetido), 2000.

Manual Técnico Milenia. Milenia Agrociências S. A.

MARTELL, A.E.; SMITH, R.M. Critical Stability Constants of Metal Complexes; NIST Database 46; Gaithersburg, MD, USA, 1994.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, M.; SPOSITO, G. Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: A Spectroscopic Study. **Environ. sci. technol.**, v. 28, p. 1867-1873, 1994.

MEADS, R. E. and MALDEN, P. J., Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe^{3+} and other transition metal ions. **Clays minerals**, v. 10, p. 313-345, 1975.

MOLINARI, G. P.; CARBONI G.; FRESCHI G. Adsorbimento di Quinclorac su Suolo e Materiali Argillosi. Anais: Atti del X convegno Nazionale della Società Italiana di Chimica Agraria. v. 2, p. 49-55, Roma, 1992.

MULLER, J. P.; CALAS, G. Mn-2+-bearing kaolinites from lateritic weathering profiles geochemical significance. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 57, n. 5, p. 1029-1037, mar, 1993.

MULLER, J. P.; ILDEFONSE, P.; CALAS, G. Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from an altered tuff in the Nopal uranium deposit, Chihuahua, Mexico. **Clays and clay minerals**. v. 38, p. 600-608, 1990.

NOVOTNY, E. H. Extração, fracionamento e caracterização espectroscópica da matéria orgânica do solo. Curitiba. Tese (Mestrado). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 1997.

NOVOTNY, E. H.; MARTIN-NETO, L. Efeito de íons metálicos na análise de radicais livres em substâncias húmicas por RPE. Anais: 23^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química. v. 3, AB-025, Poços de Caldas, MG, 23 –26 maio, 2000.

PAGENKODF and MARGERUM, 1968.

RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: WILSON, M. J., CHAPMAN & HALL, Clay Mineralogy London, 1994, p. 11-64.

SANCHEZ-MARTIN, M. J.; SANCHEZ-CAMAZANO, M. **Weed Science**. v. 39, p. 417-422, 1991.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison, Wisconsin, USA, 1989. p.1–34.

SCHWERTMANN and THALMANN, 1976.

SENESE, N. Applications of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. **Advances in soil science**, v. 14, p. 77-130, 1990.

SETA, A. K.; KARATHANASIS, A. D. Atrazine adsorption by soil colloids and Co-transport through subsurface environments. **Soil science society of america journal**, v. 61, n. 2, p. 612-617, mar-apr, 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro- RJ: Editora Guanabara Dois S. A., 1979.

SPOSITO, G. **The Chemistry of soils**. New York, University Press, 1989.

SULLIVAN, J. D.; FELBECK, G. T. A study of interaction of s-triazine herbicides with humic acids from 3 different soils. **Soil science**, v. 106, n. 1, p. 42-44, 1968.

WANG, D.; SHIN, J. Y.; CHENEY, M. A.; SPOSITO, G. and SPIRO, T. G. Manganese dioxide as a catalyst for oxygen-independent atrazine dealkylation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 3160-3165, 1999.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems. **Environmental pollution**, v. 107, n. 3, p. 399-405, 2000.

ANEXOS

Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region.

Kátia C. Lombardi^a, José L. Guimarães^a, Antonio S. Mangrich^a, Ney Mattoso^b, Miguel Abbate^b,
Wido H. Schreiner^b and Fernando Wypych^{*a}

^a Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba – PR, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba – PR, Brazil

Caulinita natural proveniente da região amazônica (PP-0559) foi caracterizada morfológica e estruturalmente com o objetivo de contribuir para o entendimento do papel da caulinita em reações redox no meio ambiente. Através de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, confirmou-se a estrutura triclinica em cristais orientados, com diâmetros entre 0,2 e 2 μm e cerca de 50 nm de espessura. Os cristais anisotrópicos após orientação foram estudados por ressonância paramagnética eletrônica em função da direção do campo magnético aplicado. Foram estudadas as principais linhas da impureza de Fe^{+3} substitucional e centros paramagnéticos induzidos por radiação, possíveis centros oxidantes da caulinita.

We report a structural and morphological characterization of the natural kaolinite PP-0559, from the Brazilian Amazon region, with the aim to contribute to the understanding of this clay mineral in environmental redox reactions. The triclinic structure was confirmed by transmission electron microscopy and electron diffraction studies. It exhibits oriented crystals, with diameters between 0.2 and 2 μm and about 50 nm of thickness. The anisotropic crystals after orientation were studied by electron paramagnetic resonance as a function of the applied magnetic field. The main EPR absorption lines of the substitutional Fe^{+3} impurity and radiation induced paramagnetic centers were studied as possible oxidizing centers of kaolinite.

Keywords: kaolinite, clay minerals, EPR spectroscopy

Introduction

Clay minerals are the main colloidal soil fraction. Their physico-chemical properties are fundamentally influenced by their composition and surface reactivity. They present acidic catalytic and redox properties that promote the polymerization of organic residual substrates which strongly contribute to their humification.¹ The mechanisms promoting organo-mineral complex formation are very important also in the maintenance of a micronutrient reservoir for crops. These clay mineral systems are therefore important for agricultural activities in tropical countries.²

Stable defects in the kaolinite structure, which are detectable through electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR), have been associated with their abilities to polymerize amines and amino acids.³ Thus, the comprehension of the structural and surface properties

of clay minerals is fundamentally important to various scientific enterprises, such as soil and environmental sciences, as well as special advanced materials.

Kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ is a dioctahedral layered hydrated aluminosilicate of the 1:1 type with two distinct interlayer surfaces. One side of the layer is gibbsite-like with aluminum atoms coordinated octahedrally to corner oxygen atoms and hydroxyl groups. The other side of the layer is constituted by a silica-like structure, where the silicon atoms are coordinated tetrahedrally to oxygen atoms. The adjacent layers are linked by hydrogen bonding involving aluminol (Al-OH) and siloxane (Si-O) groups (Figure 1). These bonding forces hinder the intercalation processes, but the hydroxyl groups on the aluminum side of the layer are passive to solvation and covalent grafting reactions.

Depending on its natural genesis, kaolinite displays low, medium or high crystal order, which determines the chemical reactivity of the clay. Isomorphic substitution of the Al^{3+} atoms by Fe^{2+} and Fe^{3+} is very common. Fe^{3+} is one

* e-mail: wypych@quimica.ufpr.br

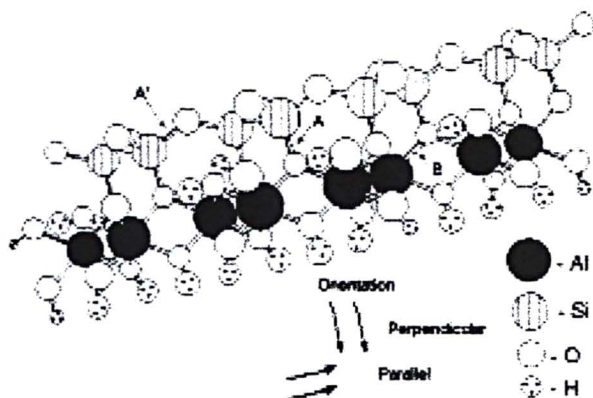


Figure 1. Detailed scheme of the kaolinite structure, with localized A, A' and B paramagnetic centers. (Reworking of an original figure with kind permission of the Virtual Museum of Minerals and MoleculesTM, 2000¹⁹)

of the most common impurities in the kaolinite structure and is detected by EPR. A low cation exchange capability is generally attributed to this mineral.

Information from spectroscopic methods has resulted in a better understanding of some of the geochemical processes that control the surface and bulk composition of these minerals.⁴

Ionizing energetic particles resulting from nuclear decay in soils can drag out electrons from Si-O bonds originating the so called A and A' paramagnetic centers, while the removal of one electron from the Al-O bonding, produces the B paramagnetic centers. Figure 1 shows a schematic kaolinite structure in perspective with the assigned A, A' and B paramagnetic centers.

EPR studies have shown that iron present in the materials issued from enriched kaolinites is partly at the surface, located on the grains' outer surfaces, and partly structural, in substitutional octahedral sites.⁵ The substitutional iron can be used as a sensitive probe for the degree of disorder of natural kaolinites.^{6,7}

A new appraisal of radiation-induced defects in oriented natural kaolinite was undertaken using Q-band EPR spectra,⁸ in which the three different centers were better identified. The trapped holes on oxygen from Si-O, A and A' centers, have a distinct signature and orthogonal orientation, perpendicular and parallel to the plane sheet, respectively. The B center is a hole trapped on the oxygen bonding Al in adjacent octahedral positions [Al(octahedral)-O-Al(octahedral)].

The A center, stable at the geological scale, was thought to have particular relevance to quantify past transits of radionuclides in the geosphere.⁹ The stability of A centers seems to decrease with the increasing crystalline disorder

and is high enough for radiation dosimetry using kaolinites from any environment on the Earth's surface.⁸

The present characterization of the natural kaolinite from the Brazilian Amazon region was carried out by powder x-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. No attempt to compare this kaolinite with samples from other places, not even from Brazil was undertaken. A detailed electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) study on oriented samples was performed.

Experimental

The kaolinite sample used in this work (PP-0559) was supplied by the Petrobras Research Center (CENPES- Rio de Janeiro). It was received as a finely divided white-yellowish powder of great purity and high crystal order, mined in the Brazilian State of Pará in the Amazon Basin and was used without further purification. The high purity of the samples was confirmed by X-ray fluorescence study as described previously.¹⁰

For the powder x-ray diffraction analysis, the solid material was placed as an oriented film on a planar glass sample holder. It was oriented by suspending the kaolinite powder in water, dripping the suspension on the sample holder and drying naturally in air. The measurements were done on a Rigaku diffractometer in the Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered CoK_α radiation ($\lambda = 1.790 \text{ \AA}$) with a dwell time of 1°/min. All measurements were taken using a generator voltage of 40 kV and an emission current of 20 mA. To remove undesirable background radiation between sample and detector a graphite monochromator was used.

The morphological and electron diffraction study was performed in a JEOL 1200 EX-II transmission electron microscope operating at 60 kV. The kaolinite crystals were suspended in water with manual stirring, deposited by casting directly on the copper grid (diameter of 3 mm) previously covered with parlodium film and dried at room temperature for several hours. Size distribution experiments confirmed that 97% of the crystals have diameter smaller than $2 \mu\text{m}$.

The XPS spectra were taken using a VG ESCA 3000 system with a base pressure of 2×10^{-10} mbar. No attempt to remove the surface contaminants was undertaken. The spectra were collected using MgK_α radiation and the overall energy resolution was approximately of 0.8 eV. The energy scale was calibrated using the Fermi level and the adventitious C 1s peak at 284.5 eV. The spectra were normalized to the maximum intensity after a constant background subtraction.

For the EPR studies, the kaolinite sample as a powder was suspended through mechanical stirring in distilled and deionized water and centrifuged. The wet sample, which presented a mud texture, was dropped into the plane cavity of an EPR quartz biological tissue cell and left to dry in air. For the EPR spectrum registration, the plane of the cell cavity was oriented parallel or perpendicular relative to the magnetic field of the spectrometer. EPR spectra were obtained at 298 K on a Bruker ESP 300E equipment, using a modulation frequency of 100 kHz operating at 9.5 GHz (X-band) with power of 2 mW and modulation amplitude of 5 G. All the spectra were normalized for adequate comparison.

Results and Discussions

X-ray diffraction

The X-ray diffractogram of the PP-0559 oriented kaolinite is illustrated in Figure 2. Only the basal plane diffraction peaks are visible. This evidences that kaolinite platelets are oriented parallel to the glass sample holder surface. Kaolinite has a triclinic structure, where the a and b crystal unit cell vectors are in plane with the kaolinite sheets, while the c lattice parameter vector is not collinear to the sheet normal. The high quality of the PP-0559 sample is comparable to results reported on the literature.¹¹ The $d(001)$ interplanar distance is in accordance with the literature.¹² We emphasize that this diffraction result is not meant to characterize this particular kaolinite completely, as has been done many times before, but to show that this mineral is perfectly orientable on a plane sample holder.

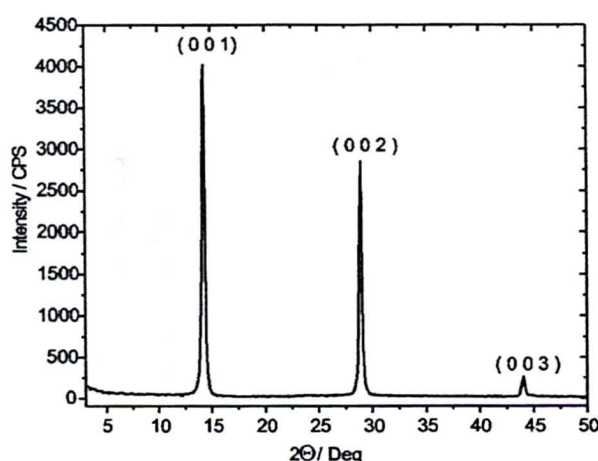


Figure 2. X-ray powder diffractogram of a PP-0559 oriented kaolinite film

Morphological Analysis

The kaolinite morphology is illustrated in Figure 3, where transmission electron micrographs with magnifications of 15000x (a) and 150000x (b) were taken. The sample is composed of highly perfect thin platelets of 0.2 to 2 μm , showing a morphology with slightly distorted hexagonal edges and corner angles of approximately 120° . Figure 3 reveals that the platelets have a tilted border. This tilted border is obviously, the macroscopic evidence of the triclinic unit cell. By measuring the width of this border on the micrograph and using the inclination of the crystal "c" axis relative to the plane separation¹² leads us to estimate the thickness of the platelets at about 50 nm.

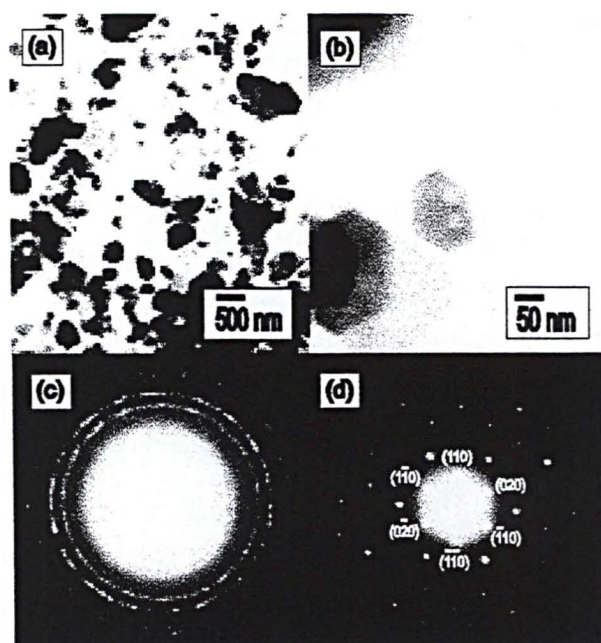


Figure 3. Transmission electron micrographs of PP-0559 kaolinite with magnifications of 15000 x (a) and 150000 x (b). Selected area electron diffraction results are shown in (c) for several kaolinite platelets and in (d) for a single platelet revealing the single crystal nature

Electron diffraction results

Figure 3 (c) shows the selected area electron diffraction pattern corresponding to an area with a 300 nm diameter, thus including multiple kaolinite platelets. The diffraction rings can be indexed as related to (020), and $(1\bar{1}0)$ planes, for the first ring (the most internal); to the $(1\bar{1}30)$ planes for the second ring and to the (040) plane for the third ring. This observation is an evidence that all the crystals contain the c -axis almost parallel to the electrons beam, indicating the same texture observed in the X-ray diffractogram shown in Figure 2.

Figure 3 (d) shows a diffraction pattern of a single $2\ \mu\text{m}$ platelet. This pattern is obviously that of a single crystal, where the slightly distorted hexagon appears again clearly, showing the spots to which we assign the (0 2 0) and (1 1 0) indexed crystal planes. The interplanar distance values of the assigned planes are indeed the correct kaolinite values.¹²

X-ray photoelectron spectroscopy

Figure 4 shows a wide scan XPS spectrum of the kaolinite sample. The C 1s peak, which is due to adventitious carbon on the sample, was used as the binding energy reference (284.5 eV) for the spectrum.¹³ This is necessary due to sample charging effects during the XPS measurements. Considering that this sample is commercial, the remarkable aspect is the purity, since only the Al, Si and O signatures are present in the spectrum.¹⁴ This remarkable purity can be compared to e.g. Kim *et al.*¹⁵, which show Zn, Na and Ca in measurable quantities in kaolinite and Barr *et al.*¹⁶, which described a kaolinite sample with Mg, Ca and Na impurities. Otherwise, the Al, Si and O peak binding energies of the PP-0559 sample are in agreement with the results described by Kim *et al.* and Barr *et al.* Figure 5 shows the valence band XPS spectrum. The Fermi level is clearly in the band gap. The broad peak features are due to Al, Si 3p and 3s and O 2p bonding molecular orbitals while the higher peak at the right of the spectrum is due to O 2s orbitals. The general features of the valence band spectrum are in good general agreement with the results reported by Barr *et al.*,¹⁶ reflecting the separate tetrahedral and octahedral layers contributions.

Electron paramagnetic resonance

Figure 6 shows the first derivative mode EPR spectra at a magnetic field range of 5000 G with the sample oriented relatively to the magnetic field of the spectrometer. In one of the spectra (\perp), the magnetic field is perpendicular to the sample face and therefore near to the perpendicularity of the kaolinite layers.

In the other spectrum (\parallel), the field is preferentially directed parallel to the layers. In the kaolinite sheet plane the crystal orientation is still random. There are five main lines in the spectra at magnetic fields below 2500 G, which are characteristic of low defect kaolinites with g-values of 9.0, 5.0, 4.3, 3.5 and 2.8. Those lines are due to absorptions of Fe^{3+} in both Fe_{O} and Fe_{T} sites of kaolinites resulting from spin resonance arising from the three Kramer's doublets, whose energies are separated by crystal fields of rhombic symmetry.¹⁷ Fe_{O} and Fe_{T} are two unequivalent crystal sites which Fe^{3+} can occupy in the octahedra in kaolinite.^{17,18}

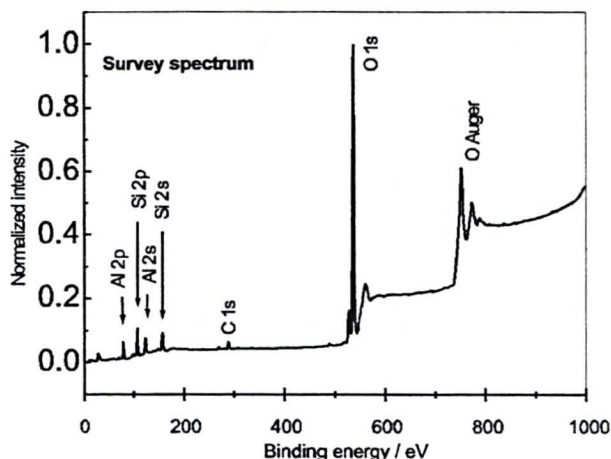


Figure 4. XPS wide scan spectrum of PP-0559 kaolinite

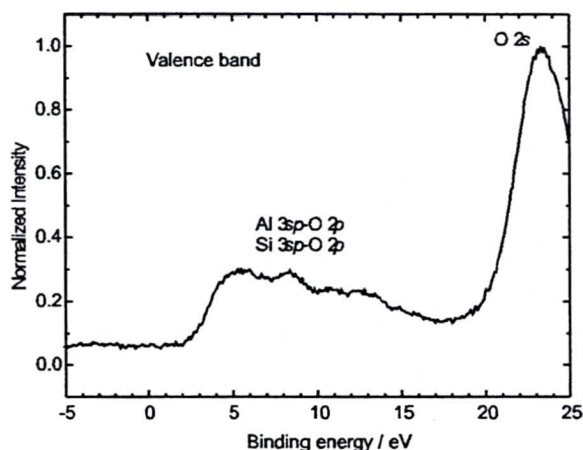


Figure 5. XPS valence band spectrum of PP-0559 kaolinite

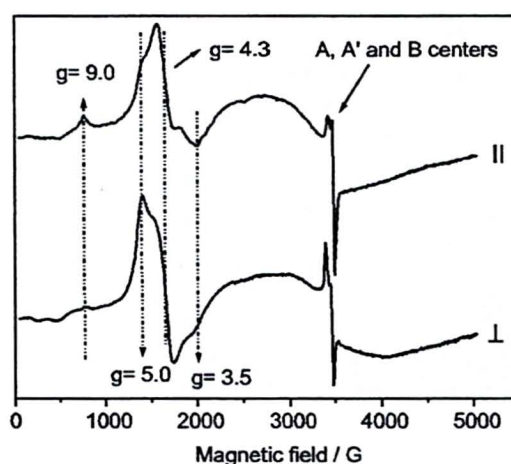


Figure 6. EPR spectra of PP-0559 kaolinite oriented parallel and perpendicular to the applied magnetic field, in the first derivative mode

The energy levels are sorted in ascending order from 1 to 6.¹⁷ The resonance line with $g = 9.0$ results from the so called 12Y, $1 \rightarrow 2$ transition, between the energy levels 1 and 2, $m_s = -5/2$ to $m_s = -3/2$, in the y axis direction. The three lines with g -values of 5.0, 3.5 and 2.8 arise from the angular dependence of the spin transition inside the central doublet, $m_s = -1/2$ (3) to $m_s = +1/2$ (4). Those are thus refereed as 34Z, 34X and 34Y transitions, in the z, x and y directions, respectively.

Some transitions are detected and others are not. There are two problems involved here: a) The allowed transitions, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$..., have different transition probabilities and therefore different intensities. b) Some transitions occur out of the energy range determined by the frequency or the field sweep used in the spectrometer for spectra recording. The $g = 4.3$ line is also a 34XYZ transition but isotropic in nature.

These two Fe^{3+} sites are localized in dilute domains and show different distortions.¹⁸ The resonance near $g = 9.0$ and the isotropic signal centered at $g \sim 4.3$ are attributed to the $\text{Fe}_{(o)}$ center, that has a zero-field splitting terms D and E relation, $E \cong D/3$, corresponding to rhombically distorted sites. The $\text{Fe}_{(m)}$ center, with resonances near $g = 5.0$, 3.5 and 2.8, has the relation $E \cong D/4$. So, this kind of iron center is more symmetrical than the center with the $E = D/3$ relation. The kaolinite analyzed in this work has two kinds of Fe^{3+} centers.

In the parallel spectrum (Figure 6) the intensities of the lines with g -values of 2.8 (34Y), 3.5 (34X) and 9.0 (12Y) are higher than in the perpendicular spectrum. The isotropic line with $g = 4.3$ presents roughly similar intensity in both the parallel and perpendicular spectra as predicted. The intensity of the line with $g = 5.0$, a 34Z line, decreases from the perpendicular to the parallel spectrum. In consequence, considering a coordinated system with the z axis perpendicular to the kaolinite sheets, we conclude that the kaolinite sheets stayed, preferentially, parallel to the plane of the cavity of the EPR tissue cell.

Figure 7 shows the second derivative mode EPR spectra at a field range of 200 G of the same kaolinite sample. The signals details are better shown in the second derivative mode where even the signal/noise ratio decreases.

Evidence of preferential orientation of the A, A' and B centers is shown as follows. The A' center lines ($g_{\perp} = 2.0097$) have their parallel absorption ($g_{\parallel} = 2.0403$) intensified in the parallel spectrum, indicating that the Si-O⁻ bonds of this center are localized parallel to the kaolinite sheet (Figure 1). On the perpendicular spectrum the absorption corresponding to the parallel spectrum of the A center ($g_{\parallel} = 2.0526$) is intensified, showing that Si-O⁻ bonds of

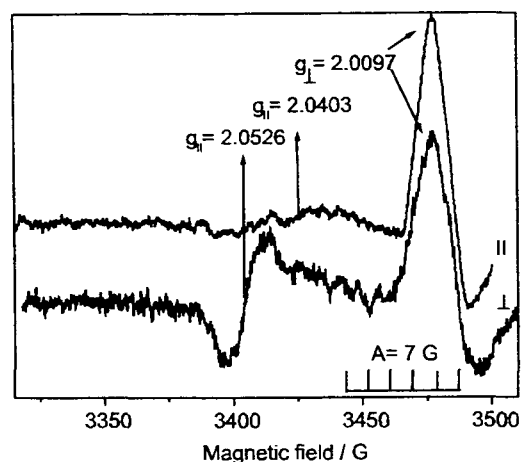


Figure 7. EPR spectra of PP-0559 kaolinite oriented parallel and perpendicular to the applied magnetic field, in the second derivative mode

this center are localized perpendicularly to the kaolinite sheet (Figure 1). In this orientation a sextet of lines belonging to the B paramagnetic center is also intensified. These centers exhibit a hyperfine structure (^{27}Al nucleus, $I = 5/2$), with the hyperfine coupling constant, $A = 7$ G. The observation of these lines suggest that, at least, one of the magnetization axes of the Al-O⁻ structure is localized perpendicularly to the kaolinite sheet (Figure 1).

Conclusions

This kaolinite from the Amazon basin is a very low defect clay mineral, as can be seen on the x-ray diffractogram and the transmission electron micrographs. This kaolinite forms very defined monocrystalline platelets of up to $2 \mu\text{m}$ and can be readily oriented due to this anisotropy. The XPS results show that this natural mineral is of very high purity, while the valence band reveals an insulator with broad peak features due to Al, Si 3p and 3s and O 2p bonding molecular orbitals. Detailed EPR measurements with the platelets oriented parallel and perpendicular to the applied magnetic field revealed more structural details of the $\text{Fe}_{(o)}$ and $\text{Fe}_{(m)}$ sites absorption lines, as well as the orientation of the A, A' and B paramagnetic radiation induced defect centers.

Acknowledgments

The financial support of the following Brazilian agencies is gratefully acknowledged: PRONEX, FINEP, COPEL, CAPES and CNPq. Thanks are also due to the Centro de Microscopia Eletrônica from the UFPR.

References

1. Mangrich, A.S.; Lobo, M.A.; Tanck, C.B.; Wypych, F.; Toledo, E.B.S.; Guimarães, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 164.
2. Novotny, E.H.; Blum, W.E.H.; Gerzabek, M.H.; Mangrich, A.S.; *Geoderma* **1999**, *92*, 87.
3. Russel, J.D.; Fraser, A.R. In *Clay Mineralogy*; Wilson, M.J., ed.; Chapman & Hall: London, 1994, p 11.
4. Muller, J.P.; Manceau, A.; Calas, G.; Allard, T.; Ildefonse, P.; Hazemann, J.L. *Amer. J. Sci.*; **1995**, *295*, 1115.
5. Ghazi, M.; Barrault, J.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, *101*, 755.
6. Schroeder, P.A.; Pruet, R.J.; *Amer. Miner.* **1996**, *81*, 26.
7. Gaite, J.M.; Ermakoff, P.; Allard, T.; Muller, J.P.; *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 49.
8. Clozel, B.; Allard, T.; Muller, J.P.; *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 657.
9. Allard, T.; Muller, J.P.; Dran, J.C.; Menager, M.T.; *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *21*, 85.
10. Gardolinski, J.E.; Pereira Ramos, L.; Pinto de Souza, G.; Wypych, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *21*, 284.
11. Grim, R. F.; *Clay minerals*; McGraw-Hill: New York, 1953.
12. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, File: 14-164; American Society For Testing and Materials, USA, ASTM, 1965.
13. Briggs, D.; Seah, M.P.; *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley: Chichester, 1995, ch. 1.
14. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D.; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics INC. Ed.: Eden Prairie; USA, 1995, ch. 1.
15. Kim, Y.; Cygan, R.T.; Kirkpatrick, R.J.; *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 1041.
16. Barr, T.L.; Seal, S.; He, H.; Klinowski, J.; *Vacuum* **1995**, *46*, 1391.
17. Balan, E.; Allard, T.; Boizot, B.; Morin, G.; Muller, J.P.; *Clays and Clay Miner.*, **2000**, *48*, 439.
18. Balan, E.; Allard, T.; Boizot, B.; Morin, G.; Muller, J.P.; *Clays and Clay Miner.*, **1999**, *47*, 605.
19. The Virtual Museum of Minerals and Molecules™, (2000), 3D representations of minerals and molecules: http://www.soils.wisc.edu/virtual_museum, accessed in march 2001.

Received: April 9, 2001

Published on the web: ????????